Série A, n° 3856
N° d'ordre :
4707

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jeanine THÉRY

1re *THÈSE*

Contribution à l'étude des ferrites alcalins et de leurs produits d'hydrolyse

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 21 MAI 1962 devant la Commission d'examen :

MM.	CHAUDRON	*Président*
	HOCART	*Examinateurs*
	A. MICHEL	
	COLLONGUES	

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

Série A, n° 3856
N° d'ordre :
4707

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jeanine THÉRY

1re *THÈSE*

Contribution à l'étude des ferrites alcalins et de leurs produits d'hydrolyse

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le devant la Commission d'examen :

MM.	CHAUDRON	*Président*
	HOCART	*Examinateurs*
	A. MICHEL	
	COLLONGUES	

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M[lle] COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
M[lle] CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
M[lle] LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
E. ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
M[me] TONNELAT ...	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
M[me] CHAIX	T	Chimie biologique.
M[me] HUREL-PY ...		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
M[me] DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
M[me] LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique .
BUSER		Physiologie végétale
CAMUS		Physiologie comparée. (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT		Évolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMAN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PROFESSEURS *(suite)*

ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M^lle^ JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
M^me^ ALBE-FESSARD.		Psychophysiologie.
FRIEDEL		Physique des solides (Orsay).
M. JULIA		Études des mol. naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physicochimie des radioéléments.
M^lle^ QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.C.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
M. CHATELET		Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
L. MICHEL		Physique théor. des hautes énergies (Orsay).
BERGERARD		Zoologie (Orsay).
BERTEIN		Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
M^me^ COUTURE		Thermodynamique et mécanique physique.
ELLENBERGER		Géologie appliquée sur le terr.
FRANC		Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT		Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA ...		Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER		Physiologie végétale.
TORTRAT		Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
M^lle^ FOURCROY ...		Biol. végétale (S.P.C.N.)
M^me^ CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M^lle^ VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET		Mécanique des fluides.
CORABŒUF		Physiologie animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
J. JULLIEN		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE		Tech. math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE...		Phys. E.N.S. (Orsay).

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A Monsieur le Professeur Georges CHAUDRON
Membre de l'Institut

A Monsieur Robert COLLONGUES
Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences

Respectueuse et profonde gratitude

Nous prions M. Georges Chaudron, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur du Centre d'Études de Chimie Métallurgique, de bien vouloir accepter l'expression de notre respectueuse gratitude pour la direction qu'il a donnée à nos recherches et l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à M. Robert Collongues, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences, Chef de Service au Centre d'Études de Chimie Métallurgique, pour l'aide et les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de ces recherches.

Nous remercions vivement M. I. Behar, Docteur ès Sciences, qui nous a initiée aux principales techniques du laboratoire de Vitry.

Nous voulons enfin remercier nos camarades du Laboratoire de Vitry et plus particulièrement Mlle A. M. Lejus et M. D. Briançon pour quelques années d'amicale collaboration.

Référence : *Thèse de Paris*, 1962 *Ann. Chim.*, t. 7, 1962

Centre d'Études de Chimie Métallurgique
(Professeur G. Chaudron)
15, rue Georges-Urbain, Vitry (Seine)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES FERRITES ALCALINS ET DE LEURS PRODUITS D'HYDROLYSE

Par

Jeanine THÉRY

INTRODUCTION

Les ferrites sont des matériaux fondamentaux de l'industrie moderne en particulier de l'électronique. Leurs remarquables propriétés magnétiques, électriques et thermiques justifient les multiples applications qu'ils ont reçues au cours des trente dernières années, depuis les aimants permanents jusqu'aux matériaux à mémoire pour les machines à calculer. La possibilité de faire varier la nature de l'oxyde métallique associé au sesquioxyde de fer dans la formule du ferrite permet de préparer un grand nombre de matériaux différents, composés définis ou solutions solides. Les propriétés de chacun d'eux trouvent leur application dans la résolution d'un problème particulier.

Mais les propriétés d'un composé chimique donné, d'un ferrite par exemple, ne sont pas uniquement déterminées par sa composition. Elles dépendent également, dans une large mesure, de sa structure et par suite de son histoire thermique. Il est donc extrêmement important de connaître avec précision les transformations des ferrites au cours de différents traitements thermiques et leur incidence sur les propriétés chimiques de ces composés. C'est ce point de vue que nous envisagerons surtout au cours de notre travail.

Les ferrites sont étudiés depuis longtemps par M. le Professeur G. Chaudron et ses collaborateurs, notamment par M. le Professeur A. Michel qui a mis en évidence un phénomène important : la stabilisation du sesquioxyde de fer $Fe_2O_3\gamma$ *par formation de solutions solides avec des ferrites alcalins. Notre travail, au laboratoire de Vitry, a été essentiellement consacré à l'étude des propriétés cristallographiques et chimiques de ces ferrites alcalins, en particulier les ferrites de sodium et de lithium, et de leurs solutions solides avec les oxydes de fer. Pour nos recherches nous avons fait appel à différentes techniques de la chimie physique et de la métallographie, en particulier les diagrammes de rayons X, l'analyse dilatométrique et l'analyse thermomagnétique.*

Le ferrite de sodium $NaFeO_2$ *présente un phénomène d'allotropie particulièrement intéressant. Il possède trois variétés,* α *rhomboédrique,* β *orthorhombique et* γ *quadratique, les températures de transformation* $\alpha \rightleftarrows \beta$ *et* $\beta \rightleftarrows \gamma$ *étant respectivement 760° C et 1 010° C. La transformation* $\alpha \rightleftarrows \beta$ *s'accompagne d'une importante anomalie dilatométrique correspondant à une modification du mode de liaison dans la structure. Au contraire, la variété* γ*, dont nous montrerons l'existence, dérive de la variété* β *sans altération notable de la structure. Nous mettrons également en évidence l'apparition d'un nouveau ferrite* $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ *stable de 760° à 1 100° C.*

Ces résultats vont nous permettre d'établir le diagramme d'équilibre du système sesquioxyde de fer-oxyde de sodium. Dans le diagramme d'équilibre métastable il apparaît le domaine d'homogénéité de la solution solide $Fe_2O_3\gamma$ — $NaFeO_2$ *(ou sesquioxyde* $Fe_2O_3\gamma$ *stabilisé) qui se termine par un point péritectoïde à 680° C.*

Les transformations à l'état solide des ferrites sont particulièrement importantes par suite de leur influence sur les propriétés chimiques. Nous choisirons comme propriété chimique type l'aptitude des ferrites alcalins à subir l'hydrolyse. Suivant la structure du ferrite initial, la nature du produit d'hydrolyse et la cinétique de la réaction sont totalement différentes. Le ferrite $NaFeO_2\alpha$ *donne naissance à l'hydrate de Van Bemmelen dont nous déterminerons la formule et la structure qui dérive de la structure spinelle du sesquioxyde* $Fe_2O_3\gamma$ *; effectivement la déshydratation de l'hydrate de Van Bemmelen conduit au sesquioxyde* $Fe_2O_3\gamma$ *stabilisé par des ions* Na^+. *De même l'hydrolyse du ferrite* $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ *conduit à un oxyde hydraté dont la structure peut être rattachée à celle du spinelle. Dans ces deux ferrites l'environnement des cations est de type octaédrique. Au contraire, le ferrite* $NaFeO_2\beta$ *donne naissance par hydrolyse à la gœthite dont la déshydratation conduit au sesquioxyde* $Fe_2O_3\alpha$. *Dans ce ferrite l'environnement des cations est de type tétraédrique.*

Nous verrons que dans le cas des ferrites de lithium, les propriétés cristallographiques et chimiques sont également étroitement liées. Nous montrerons que l'hydrolyse du ferrite $LiFeO_2$ *évolue de manière très différente suivant l'état d'ordre de la structure. En particulier l'une des formes ordonnées* Q_2 *ne subit pas l'hydrolyse. Nous verrons d'autre part que, comme dans le cas des ferrites de sodium, l'hydrolyse des formes* C *et* Q_1 *du ferrite* $LiFeO_2$, *dans lesquelles l'environnement des cations est de type octaédrique, conduit au sesquioxyde* $Fe_2O_3\gamma$ *stabilisé par des ions* Li^+.

Notre travail sera complété par l'étude du système ternaire sesquioxyde de fer-oxyde de sodium-oxyde de lithium et de quelques ferrites voisins des ferrites alcalins, en particulier des ferrites de cuivre $CuFeO_2$ *et* $CuFe_5O_8$.

Notre exposé sera divisé en cinq parties :

1° Structure et propriétés des ferrites de sodium.

2° Préparation et propriétés du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ *stabilisé. Étude du diagramme d'équilibre* Fe_2O_3 — Na_2O.

3° Le système Fe_2O_3 — Na_2O — Li_2O.

4° Hydrolyse des ferrites de sodium.

5° Hydrolyse des ferrites de lithium. Étude comparée des produits d'hydrolyse des ferrites alcalins.

CHAPITRE PREMIER

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES FERRITES DE SODIUM

Le seul ferrite de sodium connu jusqu'à ces dernières années était le ferrite Fe_2O_3, Na_2O ou $NaFeO_2$. Il a été préparé par différentes méthodes.

1° Rousseau et Bernheim l'ont obtenu pour la première fois en 1888 par chauffage d'un mélange d'hydrate ferrique et de carbonate de sodium [1].

2° Quelques années plus tard, en 1892, Van Bemmelen et Klobbie, au cours de recherches sur les oxydes de fer hydratés [2], ont préparé le ferrite $NaFeO_2$ par deux méthodes, soit en chauffant du sesquioxyde de fer dans une solution concentrée de soude, soit en chauffant le sesquioxyde avec de la soude fondue anhydre. Ils ont obtenu ainsi des produits d'aspects différents.

3° Scholder en 1936 a oxydé la solution complexe obtenue en dissolvant du fer en poudre dans de la soude concentrée [3]. En faisant varier les concentrations et les conditions d'oxydation il a préparé par précipitation les différentes formes de ferrite de sodium déjà obtenues par Van Bemmelen.

4° Enfin, en 1952, par électrolyse de la soude fondue avec électrodes de fer, Dodero a obtenu une corrosion cathodique et observé la formation de ferrite $NaFeO_2$ à l'anode [4]. Suivant les conditions expérimentales, en particulier la température, deux variétés α et β du ferrite peuvent être obtenues [5]. La structure de la variété α avait été déterminée par Goldsztaub dès 1934 [6]. La maille est rhomboédrique. La structure de la variété β a été déterminée par Bertaut et Blum [7]. La maille élémentaire est orthorhombique.

Nos recherches nous ont permis, d'une part, de déterminer les conditions de stabilité et les modes de transformation des deux formes α et β du ferrite $NaFeO_2$, d'autre part de mettre en évidence l'existence d'un

[1] ROUSSEAU et BERNHEIM, *C. R.*, 1888, **107**, 240.
[2] VAN BEMMELEN et KLOBBIE, *J. Prakt. chem.*, 1892, **2**, 46, 497.
[3] R. SCHOLDER, *Angew. Chem.*, 1936, **49**, 255.
[4] M. DODERO, *J. Chim. Phys.*, 1952, n° 2, C_{210}-C_{213}.
[5] M. DODERO et C. DEPORTES, *C. R.*, 1956, **242**, 2939.
[6] S. GOLDSZTAUB, *C. R.*, 1933, **196**, 280.
[7] F. BERTAUT et P. BLUM, *C. R.*, 1954, **239**, 429.

nouveau ferrite de formule $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ ([8]) ([9]) ([10]).

Nous exposerons successivement les résultats de nos expériences sur les deux ferrites de sodium. Nous avons étudié pour chacun d'eux la préparation, la structure et les propriétés essentielles. En particulier les ferrites de sodium sont facilement décomposés par l'eau. L'hydrolyse conduit à des composés importants dont l'étude fera l'objet du chapitre IV.

I. — Étude du ferrite $NaFeO_2$

Afin de déterminer les conditions de stabilité des deux formes α et β du ferrite $NaFeO_2$, il était tout d'abord indispensable de disposer d'une méthode simple de préparation conduisant à l'obtention de chaque forme rigoureusement pure.

1° Préparation des formes α et β du ferrite $NaFeO_2$. — Nous préparons la variété rhomboédrique $NaFeO_2\alpha$ par différentes méthodes :

a) Par action d'une solution de soude 6 N sur le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ aux environs de 200° C suivant la réaction :

$$Fe_2O_3\alpha + 2\,NaOH \rightarrow 2\,NaFeO_2\alpha + H_2O\nearrow .$$

C'est la méthode utilisée par Van Bemmelen. Le creuset de fer pur dans lequel s'effectue la réaction est chauffé dans un moufle cylindrique vertical. L'opération s'effectue sous courant d'argon afin d'éviter la carbonatation de la soude. En effet, la température à laquelle est maintenu le mélange réactionnel est trop basse pour permettre la réaction du carbonate avec le sesquioxyde de fer. Dans ce cas la réaction serait incomplète et le produit obtenu contiendrait une notable proportion de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$. La durée de l'opération est d'environ 4 heures. Le mélange est évaporé à sec puis lavé à l'alcool afin d'éliminer l'excès de soude.

b) Par oxydation dans un courant d'oxygène de la solution bleue résultant de l'attaque du fer pur en poudre par une solution concentrée de soude. On chauffe à ébullition dans un creuset de fer pur surmonté d'un réfrigérant le mélange d'une solution de soude à 50 p. 100 et de poudre de fer préparée à partir de fer carbonyle.

Après 4 heures de chauffage à ébullition la solution complexe obtenue est filtrée à chaud sur verre fritté afin d'éliminer l'excès de poudre de fer. La solution limpide bleue obtenue est maintenue à 130° dans le creuset de fer. L'oxydation est effectuée en faisant barboter quelques heures un courant d'oxygène jusqu'à précipitation du ferrite. Celui-ci est filtré sur verre fritté, lavé à l'alcool et séché à l'abri de l'air.

c) Par réaction à l'état solide entre le carbonate de sodium et le sesquioxyde de fer $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé.

$$Fe_2O_3\gamma \text{ stabilisé} + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,NaFeO_2\alpha + CO_2\nearrow .$$

Le mélange en proportions convenables des deux constituants est finement broyé au mortier d'agate. Il est ensuite comprimé sous forme de petit cube et chauffé à 500° C pendant trois jours. Il est important de ne pas dépasser cette température car, comme nous le verrons plus loin, le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé commence à se décomposer au-dessus de 500° C.

Nous avons surtout utilisé la deuxième méthode de préparation ; c'est celle qui permet d'obtenir les produits les plus purs et les mieux cristallisés.

Nous préparons la variété orthorhombique $NaFeO_2\beta$ du ferrite de sodium :

a) Par la méthode de Van Bemmelen déjà utilisée pour la préparation du ferrite $NaFeO_2\alpha$; mais dans ce cas la température doit être maintenue aux environs de 300° C.

b) Par réaction à l'état solide entre le carbonate de sodium et le sesquioxyde de fer $Fe_2O_3\alpha$:

$$Fe_2O_3\alpha + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,NaFeO_2\beta + CO_2\nearrow .$$

C'est la méthode que nous avons généralement utilisée suivant le mode opératoire décrit pour la préparation du ferrite $NaFeO_2\alpha$. A 500° C les constituants du mélange commencent à réagir. A 800° la réaction est rapide et il suffit de quelques heures pour obtenir le ferrite $NaFeO_2\beta$.

Il est important de remarquer que la réaction entre le carbonate de sodium et le sesquioxyde de fer donne naissance à des produits différents suivant la nature du sesquioxyde employé :

$$Na_2CO_3 + \begin{cases} Fe_2O_3\gamma \text{ stabilisé} \rightarrow NaFeO_2\alpha \\ Fe_2O_3\alpha \rightarrow NaFeO_2\beta \end{cases}$$

2° Structure des deux formes du ferrite. — *a)* Le ferrite $NaFeO_2\alpha$ (fig. 1 *a*) cristallise dans le système rhomboédrique. Le rhomboèdre élémentaire a pour paramètres ([6]) :

$$a = 5{,}59\ \text{kX}$$
$$\alpha = 31°20'.$$

Chaque maille contient une molécule $NaFeO_2$. Dans cette structure les ions fer et sodium occupent les intervalles octaédriques délimités par les ions oxygène.

b) Le ferrite $NaFeO_2\beta$ cristallise dans le système orthorhombique. Le prisme orthorhombique élémentaire a pour paramètres ([7]) :

$$a = 5{,}651\ \text{kX}$$
$$b = 7{,}301\ \text{»}$$
$$c = 5{,}366\ \text{»}$$

Chaque maille contient quatre molécules $NaFeO_2$. Le

([8]) J. Théry et R. Collongues, *C. R.*, 1958, **247**, 2003.
([9]) R. Collongues et J. Théry, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1141.
([10]) J. Théry et R. Collongues, *Congrès de Chimie*, Munich, 1959.

diagramme de Debye-Scherrer (fig. 1 *b*) présente certaines extinctions :

— Les interférences d'indices Okl n'existent que pour $k + l = 2n$.

— Les interférences d'indices hOl n'existent que pour $h = 2n$.

Dans cette structure les ions oxygène constituent un assemblage hexagonal perturbé. Les ions fer et sodium occupent les intervalles tétraédriques délimités par les ions oxygène.

3° Stabilité des deux formes du ferrite $NaFeO_2$. — Nous avons chauffé le ferrite $NaFeO_2\alpha$ à différentes températures comprises entre 300° et 1 000° C. Pour des températures supérieures à 760° C le ferrite rhomboédrique se transforme en donnant naissance au ferrite orthorhombique.

Cette transformation est réversible. Nous avons pu régénérer la forme rhomboédrique du ferrite de sodium par deux méthodes différentes :

a) Par chauffage très prolongé du ferrite $NaFeO_2\beta$ à des températures inférieures à 760° C. Nous avons chauffé deux semaines à 700° un échantillon de ferrite contenu dans une nacelle de platine. Nous avons constaté par diffraction des rayons X, l'apparition d'une très faible quantité de ferrite $NaFeO_2\alpha$. Ce résultat a également été obtenu récemment par Charles Deportes [11].

Cette transformation est extrêmement lente. Sa cinétique est considérablement modifiée par la présence d'impuretés. L'addition de traces de ferrite de lithium $LiFeO_2$ élève la température de transformation et stabilise le ferrite $NaFeO_2\alpha$. Elle permet de régénérer en quelques heures la forme rhomboédrique du ferrite par traitement thermique à une température pouvant être supérieure à 760° C. Cette propriété importante fera l'objet d'une étude particulière dans un chapitre ultérieur.

b) Par broyage prolongé de la forme $NaFeO_2\beta$ à la température ordinaire. Nous utilisons un broyeur à billes d'agate. Tous les broyages dont il sera question ultérieurement ont été effectués dans les mêmes conditions. Après 14 heures de broyage on observe la transformation de 75 p. 100 du ferrite environ. La transformation est très lente par traitement thermique mais elle se produit facilement par broyage. Nous retrouverons au cours de notre travail plusieurs exemples importants de transformations provoquées par broyage.

Les deux formes α et β du ferrite $NaFeO_2$ sont donc deux formes allotropiques possédant chacune un domaine de stabilité.

[11] C. DEPORTES, *Thèse Grenoble*, 1958.

4° Étude dilatométrique de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$. — Nous avons étudié par analyse dilatométrique différentielle la transformation du ferrite $NaFeO_2$ rhomboédrique (fig. 2).

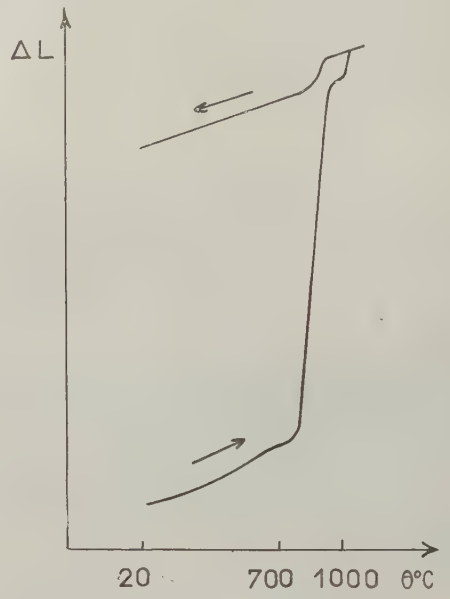

FIG. 2. — *Analyse dilatométrique du ferrite de sodium* $NaFeO_2\alpha$.

Le dilatomètre employé est du type Chevenard, à enregistrement graphique. L'échantillon utilisé est un cube de ferrite fritté sous charge 24 heures à 720° C. Deux petites feuilles de platine le séparent des poussoirs d'alumine de l'appareil afin d'éviter la formation d'un aluminate de sodium. La vitesse de chauffage est d'environ 200° par heure. La transformation se produit à 760° et se manifeste par une dilatation extrêmement importante. L'amplitude de l'anomalie linéaire atteint 7 p. 100 environ. L'amplitude de l'anomalie en volume est donc supérieure à 20 p. 100 du volume initial de l'échantillon. Cette valeur est en bon accord avec la valeur calculée à partir des constantes cristallines :

$$\text{Volume occupé par une molécule de } NaFeO_2 \begin{cases} V_\alpha = 42{,}2\ kX^3 \\ V_\beta = 54{,}4\ kX^3 \end{cases}$$

L'importance de l'anomalie est vraisemblablement liée à la modification de la répartition des ions oxygène autour des cations (répartition octaédrique dans $NaFeO_2\alpha$, tétraédrique dans $NaFeO_2\beta$).

A 1 010° le ferrite $NaFeO_2\beta$ subit une transformation. Elle se manifeste par une dilatation au chauffage de l'échantillon de l'ordre de 1,3 p. 100 en volume. Cette transformation est réversible. Elle se produit au refroidissement avec une légère hystérésis, à 980° C.

Au contraire on n'observe pas de contraction due à la transformation orthorhombique-rhomboédrique. Comme nous l'avons dit plus haut la vitesse de transformation

de la forme β en forme α est extrêmement faible. Le refroidissement subi par l'échantillon est trop rapide pour que le ferrite rhomboédrique puisse se former.

Si l'on fait subir à l'échantillon plusieurs cycles successifs de chauffage et de refroidissement on n'observe plus d'anomalie à 760° C sur les courbes d'analyse dilatométrique. L'anomalie à 1 010° se retrouve à chaque nouveau cycle. Nous avons essayé de conserver par trempe la phase obtenue ainsi à haute température et de déterminer la nature de la transformation. Dans ce but nous avons effectué des trempes à des températures échelonnées de 1 050° à 1 200° C. Nous avons utilisé plusieurs bains de trempe (eau, mercure, huile) permettant de réaliser différentes vitesses de refroidissement. Cependant, dans tous les cas, nous n'avons obtenu que la forme orthorhombique du ferrite. Nous pensons que l'anomalie observée pourrait correspondre à une transformation orthorhombique-quadratique du ferrite $NaFeO_2\beta$ analogue à celle de l'aluminate $NaAlO_2\beta$ (*).

II. — Étude du ferrite $3{,}2\ Fe_2O_3,\ 2\ Na_2O$ ou $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$

Nous avons mis en évidence l'existence d'un nouveau ferrite de sodium, plus riche en fer que le ferrite $NaFeO_2$.

1° **Préparation.** — Nous avons chauffé un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite $NaFeO_2\beta$ à 1 000° C. Sur le diagramme de Debye-Scherrer du mélange ainsi traité nous avons observé l'apparition d'un certain nombre de raies supplémentaires. Ces raies ont été attribuées à une nouvelle phase. Dans le diagramme d'équilibre du système cette phase se situe entre le sesquioxyde Fe_2O_3 et le ferrite $Fe_2O_3,\ Na_2O$. Sa composition est voisine de $3\ Fe_2O_3,\ 2\ Na_2O$.

Afin d'obtenir ce nouveau ferrite à l'état pur et d'en préciser la composition nous avons préparé des mélanges de compositions légèrement différentes.

a) Des mélanges de sesquioxyde de fer et de ferrite $NaFeO_2$, sous ses deux formes α et β.

b) Des mélanges de sesquioxyde de fer et de carbonate de sodium. Dans ce cas le produit initial de la réaction est toujours le ferrite $NaFeO_2\beta$. Nous sommes donc ramenés au cas précédent.

Ces mélanges soigneusement broyés ont été comprimés sous forme de cubes afin de favoriser la réaction à l'état solide.

Il est impossible d'obtenir le nouveau ferrite par traitement thermique des mélanges à des températures inférieures à 760° C. Après chauffage de deux jours à 760° C quelques traces de ce ferrite commencent à se former. Sur le diagramme de Debye-Scherrer des raies supplémentaires apparaissent à côté des raies du sesquioxyde et du ferrite $NaFeO_2\beta$. Par traitement thermique de 24 heures à 820° la réaction est totale.

Nous avons constaté que le diagramme de Debye-Scherrer du produit de composition $3{,}2\ Fe_2O_3,\ 2\ Na_2O$ ne comporte aucune raie appartenant aux diagrammes respectifs du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et du ferrite $NaFeO_2\beta$.

La formule du nouveau ferrite est donc voisine de $3{,}2\ Fe_2O_3,\ 2\ Na_2O$ ou $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$. La complexité de cette formule globale pourrait indiquer que la maille résulte de la juxtaposition de plusieurs éléments de volume de formule et de structure plus simples, comme c'est le cas, par exemple, pour l'alumine β ($NaAl_{11}O_{17}$) ou les ferrites de baryum ($BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_2^{++}Fe_{16}^{+++}O_{27}$, etc.). Le ferrite est obtenu par la réaction :

$$1{,}2\ Fe_2O_3\alpha + 4\ NaFeO_2 \rightarrow 3{,}2\ Fe_2O_3,\ 2\ Na_2O.$$

2° **Structure cristalline.** — Le diagramme de Debye-Scherrer du ferrite $3{,}2\ Fe_2O_3,\ 2\ Na_2O$ ou $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ est très complexe et le volume de la maille cristalline est certainement élevé (fig. 1 *c*). Nous avons relevé 53 raies de diffraction pour le domaine angulaire s'étendant de $\theta = 5°$ à $\theta = 40°$. Le tableau I indique les valeurs des équidistances mesurées.

TABLEAU I

Ferrite de sodium $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$.

Angles de diffraction pour λKαCo, distances réticulaires et intensités relatives.

Intensité : TF très forte ; F forte ; m moyenne ; f faible ; t. f. très faible

θ	d_{Kx}	I	θ	d_{Kx}	I	θ	d_{Kx}	I
5,7	8,9	F	20,5	2,55	TF	31,85	1,69	m
7,15	7,17	t. f.	21,3	2,45	F	32,3	1,67	m
7,7	6,66	f	21,45	2,44	F	33	1,64	f
8,5	6,04	f	22,25	2,34	t. f.	33,1	1,63	f
11,3	4,55	f	23,4	2,24	f	33,85	1,60	t. f.
11,45	4,49	f	23,7	2,22	t. f.	35,25	1,54	t. f.
12,95	3,98	F	24,3	2,17	f	35,95	1,52	F
13,4	3,85	f	24,9	2,12	t. f.	36,5	1,50	m
15,2	3,40	F	25,7	2,06	m	36,9	1,48	f
15,45	3,35	m	26,7	1,98	m	37,2	1,47	f
15,7	3,29	f	26,9	1,97	F	37,7	1,46	t. f.
16,7	3,10	t. f.	27,25	1,94	F	38,05	1,44	F
17,2	3,01	F	28	1,90	t. f.	38,4	1,43	m
17,75	2,92	TF	28,4	1,87	t. f.	38,9	1,42	m
18,95	2,74	t. f.	28,95	1,84	t. f.	39,25	1,41	m
19,7	2,64	TF	30	1,78	f	39,45	1,40	m
19,85	2,63	TF	30,3	1,77	f	39,9	1,39	f
20,2	2,58	TF	31,25	1,72	F			

(*) Des recherches poursuivies depuis la publication de ces résultats nous ont permis de confirmer ce point de vue (voir Annexe).

Nous avons pu interpréter toutes les interférences du diagramme en admettant l'existence d'une maille quadratique de paramètres :

$$\begin{cases} a = b = 7{,}2 \text{ kX} \\ c = 18{,}2 \text{ kX}. \end{cases}$$

3° **Étude de la stabilité du ferrite** $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$. Afin de préciser la position du ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ dans le diagramme d'équilibre du système sesquioxyde de fer-oxyde de sodium, nous avons étudié sa stabilité au cours de différents traitements thermiques effectués en creuset de platine.

Par chauffage suivi de trempe à des températures inférieures à 1 100° le ferrite ne se transforme pas. A partir de 1 100° il se décompose en donnant naissance à un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite $NaFeO_2\beta$.

Un broyage prolongé de 30 heures à la température ordinaire ne provoque aucune transformation du ferrite. Mais par traitement thermique de quelques heures à 700° le ferrite préalablement broyé se décompose et donne naissance à un mélange de sesquioxyde de fer et de ferrite $NaFeO_2\beta$. On peut penser que ce phénomène résulte de la création de défauts, dislocations par exemple, provoqués par le broyage. Les germes des produits de la décomposition eutectoïde se forment préférentiellement aux dislocations.

Le domaine de stabilité du ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ est donc limité entre 1 100° et 700° C. Au-dessus de 1 100° il se décompose par une réaction péritectoïde. Au-dessous de 700° il subit une décomposition eutectoïde. Il convient de remarquer que la maille cristalline du ferrite orthorhombique obtenu dans cette dernière décomposition a des paramètres légèrement différents des paramètres classiques. Le prisme élémentaire orthorhombique se rapproche d'un prisme quadratique. Nous pensons que l'on a ainsi obtenu une solution solide de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ dans le ferrite $NaFeO_2\beta$. Celui-ci posséderait donc un petit domaine d'hqmogénéité.

Nous rappellerons qu'il ne nous a pas paru possible de préparer le ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ à une température inférieure à 760°, température de transformation de la forme rhomboédrique en forme orthorhombique. D'autre part, comme nous venons de le voir, la décomposition du ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ donne naissance à la variété β du ferrite $NaFeO_2$. C'est pourquoi nous pensons que la structure du ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ doit dériver de la structure du ferrite $NaFeO_2\beta$.

Annexe

Au cours de recherches sur les aluminates alcalins, nous avons préparé les solutions solides aluminate de sodium $NaAlO_2$-ferrite de sodium $NaFeO_2$ et étudié leurs principales propriétés (cf. J. Théry, D. Briançon et R. Collongues, *C. R.*, 1961, 252, 1475 ; A. M. Lejus, J. Théry, D. Briançon et R. Collongues, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 973).

L'aluminate de sodium $NaAlO_2$ existe sous deux variétés allotropiques β et γ. La forme β est stable à basse température. Elle est isomorphe de la variété $NaFeO_2\beta$ du ferrite de sodium orthorhombique. La maille cristalline est orthorhombique et la structure de type tétraédrique. La forme γ est stable à haute température. La maille cristalline est quadratique et la structure probablement de type tétraédrique. La température de transformation $\beta \rightarrow \gamma$ est 470°. Cette transformation est réversible. Elle s'accompagne d'une légère anomalie dilatométrique.

L'aluminate $NaAlO_2\beta$ forme avec le ferrite $NaFeO_2\beta$ une série continue de solutions solides. Les paramètres cristallins de ces solutions solides augmentent régulièrement lorsque la teneur en ferrite augmente. La dissolution du ferrite dans l'aluminate élève la température de transformation orthorhombique-quadratique de ce composé. Les différentes températures de transformation ont été déterminées par analyse dilatométrique. Pour le ferrite pur, la température de transformation est 1 010°. Nous pouvons ainsi interpréter la transformation à 1 010° du ferrite $NaFeO_2\beta$ que nous avons signalée dans le chapitre I^er^. Elle correspond à la transformation du ferrite $NaFeO_2\beta$ orthorhombique en ferrite $NaFeO_2\gamma$ quadratique. Au-dessus de la température de transformation l'aluminate $NaAlO_2\gamma$ et le ferrite $NaFeO_2\gamma$ forment également une série continue de solutions solides dont les paramètres cristallins augmentent lorsque la teneur en ferrite augmente. Par extrapolation on peut déduire les paramètres du ferrite $NaFeO_2\gamma$:

$$a = b \neq 5{,}54 \text{ kX} \qquad c \neq 7{,}28 \text{ kX}.$$

Planche I

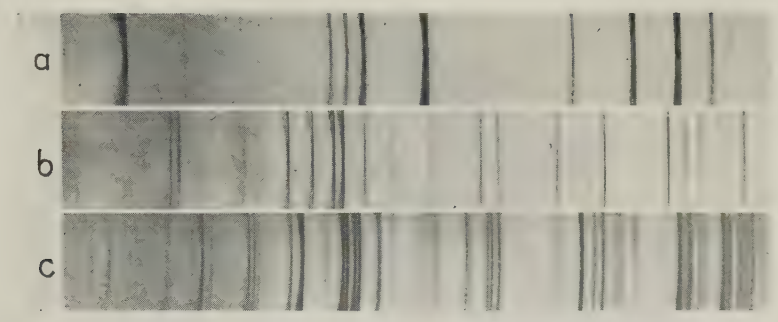

fig. 1. — *Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique* $\lambda K_\alpha(Co)$.

a) du ferrite $NaFeO_2\alpha$ rhomboédrique ;
b) du ferrite $NaFeO_2\beta$ orthorhombique ;
c) du ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$.

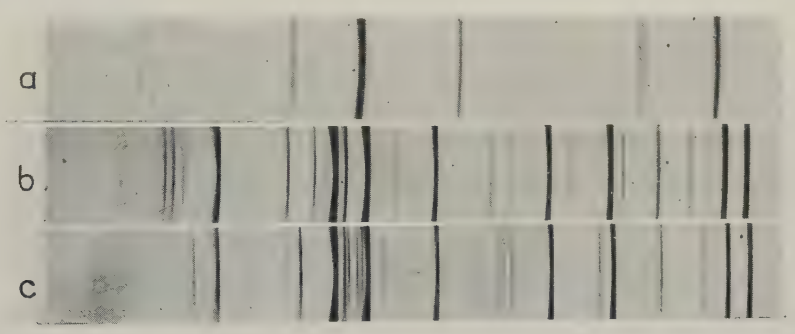

fig. 3. — *Diagrammes de Debye-Scherrer montrant la décomposition du sesquioxyde* $Fe_2O_3\gamma$ *stabilisé* (a), *par traitement thermique.*

b) à 760° ;
c) à 800°.

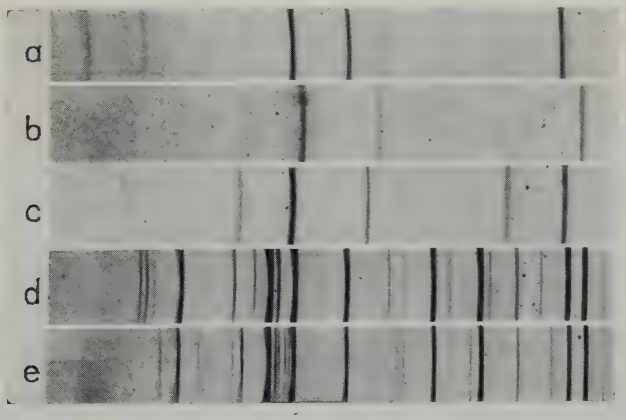

fig. 13. — *Diagrammes de Debye-Scherrer montrant l'évolution de l'hydrate de Van Bemmelen* (a) *après chauffage à différentes températures.*

b) à 200° ;
c) à 600° (→ $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé) ;
d) à 760° (→ $Fe_2O_3\alpha + NaFeO_2\beta$) ;
e) à 800° (→ $Fe_2O_3\alpha + Na_{10}Fe_{16}O_{29}$).

Planche II

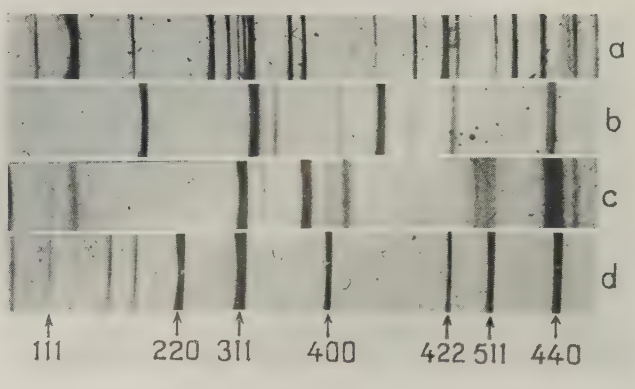

fig. 16. — *Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement* $\lambda K_\alpha Co$*).*

a) de la gœthite ;
b) de la lépidocrocite ;
c) de l'hydrate de Van Bemmelen ;
d) du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$.

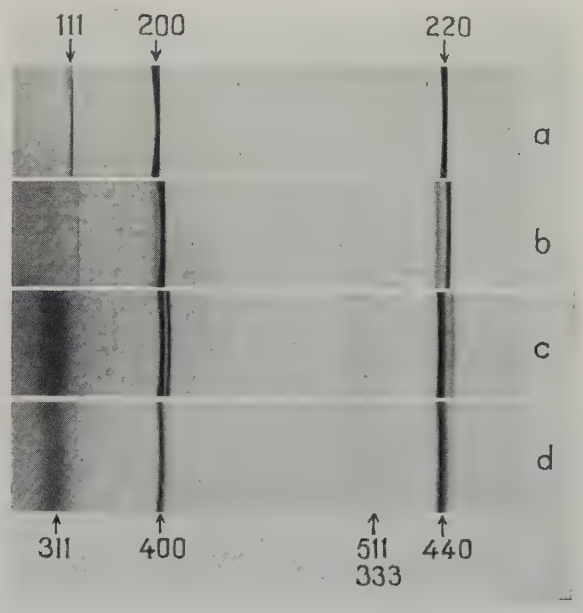

Fig. 21. — *Diagrammes de Debye-Scherrer.*

a) du ferrite $LiFeO_2$ C ;
b) du produit obtenu après une hydrolyse de courte durée ;
c) du produit obtenu après une hydrolyse de longue durée ;
d) du produit obtenu après hydrolyse totale.

CHAPITRE II

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DU SESQUIOXYDE $Fe_2O_3\gamma$ STABILISÉ. ÉTUDE DU DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE $Fe_2O_3 - Na_2O$

La détermination des domaines de stabilité des différentes formes du ferrite $NaFeO_2$ et la mise en évidence du nouveau ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ nous ont conduit à envisager l'établissement du diagramme d'équilibre sesquioxyde de fer-oxyde de sodium.

La solubilité de l'oxyde de sodium dans le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ est extrêmement faible. Au contraire on observe une solubilité importante de l'oxyde Na_2O dans le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$. La solution solide obtenue constitue le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé. C'est une phase métastable dont les propriétés remarquables ont fait l'objet de nombreux travaux.

Huggett, en 1929, appliquant l'analyse thermomagnétique à l'étude des oxydes et des minerais de fer, a constaté que certaines impuretés, en particulier les oxydes de métaux alcalins, augmentaient considérablement la stabilité de l'oxyde de Malaguti $Fe_2O_3\gamma$ [12] [13]. Cet oxyde ferromagnétique contenant des traces de ferrite de sodium en solution solide peut être chauffé jusqu'à 800° C sans perdre ses propriétés ferromagnétiques.

L'étude la plus importante consacrée au sesquioxyde stabilisé est celle de Michel [14] [15] ; il a étudié en 1937 les phénomènes qui accompagnent la formation et la décomposition des solutions solides du ferrite de sodium dans le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$. A mesure que la teneur en oxyde de sodium de la solution solide augmente on constate :

1° Une augmentation du paramètre cristallin de la maille cubique de type spinelle.

2° Une diminution de la température du point de Curie ; Michel a montré par analyse thermomagnétique que celle-ci peut s'abaisser jusqu'à 415°.

3° Une augmentation de la température de destruction de la solution solide qui peut atteindre 750° C. Cette destruction donne naissance à un mélange de sesquioxyde rhomboédrique et de ferrite dont Michel a décelé la formation au moyen de l'analyse thermique différentielle.

Ces propriétés importantes ont permis à Michel de déterminer par extrapolation le point de Curie du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ pur. Il est identique à celui du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et a pour valeur 675° C.

Nous nous sommes proposé de déterminer la position de la phase remarquable sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé dans le diagramme d'équilibre du système sesquioxyde de fer-oxyde de sodium. Nous avons étudié sa stabilité au cours de différents traitements thermiques et délimité son domaine d'homogénéité [16].

I. — Préparation du sesquioxyde stabilisé

Nous préparons la solution solide $Fe_2O_3\gamma - Na_2O$ par deux méthodes :

a) Par réaction à l'état solide entre le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ pur et le carbonate de sodium :

$$Fe_2O_3\gamma + \varepsilon\ Na_2CO_3 \rightarrow Fe_2O_3\gamma \text{ stabilisé.}$$

Le mélange des produits en proportions convenables est chauffé à des températures progressivement croissantes de 300° à 700° C.

1° Après deux jours de chauffage à 350° C le paramètre cristallin du sesquioxyde augmente depuis $a = 8{,}322$ kX jusqu'à $a = 8{,}35$ kX environ. Le sesquioxyde ainsi obtenu est alors partiellement stabilisé et peut être chauffé sans décomposition à 380° C.

2° Après deux jours de chauffage à 380° C, en présence de carbonate de sodium, son paramètre atteint la valeur $a = 8{,}39$ kX.

3° Le chauffage du mélange sesquioxyde stabilisé-carbonate de sodium est ainsi poursuivi à des températures croissantes échelonnées de 50 en 50 degrés, jusqu'à 700° C. En opérant de cette manière il est possible de préparer des sesquioxydes stabilisés de composition donnée.

Pour obtenir un sesquioxyde de forte teneur en sodium il est plus simple d'effectuer une réaction à l'état

[12] J. Huggett et G. Chaudron, *C. R.*, 1928, **186**, 1617.
[13] J. Huggett, *Ann. Chim.*, 1929, 10e série, II, 487.
[14] A. Michel et G. Chaudron, *C. R.*, 1935, **201**, 1191.
[15] A. Michel, *Thèse Paris*, 1937.
[16] J. Théry et R. Collongues, *C. R.*, 1960, **250**, 1070.

solide entre un sesquioxyde déjà partiellement stabilisé et du carbonate de sodium ou entre le sesquioxyde et le ferrite $NaFeO_2\alpha$. Dans ce cas le mélange peut être chauffé immédiatement à une température supérieure à 350°. Le choix de celle-ci dépend de la stabilité du sesquioxyde utilisé.

b) Par déshydratation au-dessous de 500° C de l'hydrate de Van Bemmelen, produit d'hydrolyse du ferrite de sodium rhomboédrique $NaFeO_2\alpha$.

La teneur en sodium du sesquioxyde obtenu peut être déterminée par une méthode de dosage aux rayons X. Nous décrirons cette méthode à la fin de ce chapitre (voir Annexe).

II. — Propriétés du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé

Nous avons préparé une série d'échantillons de sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé contenant des pourcentages différents d'oxyde de sodium Na_2O. Lorsque la teneur en sodium de la solution solide est supérieure à la teneur à saturation on observe sur le diagramme de Debye-Scherrer la présence des raies du ferrite $NaFeO_2\alpha$ à côté des raies du sesquioxyde. A l'intérieur du domaine d'homogénéité de la solution solide le paramètre cristallin du sesquioxyde augmente avec la teneur en sodium.

Nous avons chauffé ces différents échantillons à des températures croissantes échelonnées de 300° à 800° C.

a) Entre 300° et 680° C la solution solide se décompose en un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé de paramètre plus élevé, donc plus riche en sodium. La décomposition s'effectue à une température d'autant plus élevée et la quantité de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ formée est d'autant plus faible que la solution solide initiale contient plus d'oxyde Na_2O.

$$Fe_2O_3\gamma \text{ stabilisé} \xrightarrow{\theta^\circ C} Fe_2O_3\gamma \text{ stabilisé (solution solide limite à } \theta^\circ C) + Fe_2O_3\alpha.$$

La teneur en sodium du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé formé par décomposition n'est fonction que de la température. Elle est d'autant plus forte que cette température est plus élevée. Le sesquioxyde stabilisé obtenu à 680° C est saturé en oxyde de sodium Na_2O. Le paramètre cristallin atteint sa valeur maximale. Par recuit de ce sesquioxyde à une température inférieure à 680° C on observe la précipitation de ferrite de sodium $NaFeO_2\alpha$. Simultanément le paramètre cristallin du sesquioxyde diminue légèrement :

$$Fe_2O_3\gamma \text{ stabilisé (solution solide limite à 680° C)} \xrightarrow{\theta < 680^\circ} Fe_2O_3\gamma \text{ stabilisé (solution solide limite à } \theta^\circ C) + NaFeO_2\alpha.$$

b) Au-dessus de 680° C, quelle que soit sa composition, le sesquioxyde stabilisé se détruit en donnant naissance à un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite rhomboédrique $NaFeO_2\alpha$:

$$Fe_2O_3\gamma \text{ stabilisé} \xrightarrow{0 - 680^\circ} Fe_2O_3\alpha + NaFeO_2\alpha.$$

Le domaine d'homogénéité de la solution solide $Fe_2O_3\gamma$ — Na_2O présente donc à 680° un point péritectoïde.

Au-dessus de 760° le ferrite $NaFeO_2\alpha$ se transforme en ferrite $NaFeO_2\beta$ (fig. 3) :

$$Fe_2O_3\gamma \text{ stabilisé} \xrightarrow{\theta = 760^\circ} Fe_2O_3\alpha + NaFeO_2\beta.$$

Enfin, si la température atteint 800° le ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ apparaît :

$$Fe_2O_3\gamma \text{ stabilisé} \xrightarrow{\theta > 800^\circ} Fe_2O_3\alpha + Na_{10}Fe_{16}O_{29}.$$

III. — Domaine d'homogénéité de la solution solide $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé

Ces différentes observations nous ont permis de déterminer les limites du domaine d'homogénéité de la solution solide sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé.

Le domaine d'homogénéité s'étend du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ pur jusqu'à un sesquioxyde stabilisé dont la composition est voisine de 4 Fe_2O_3, Na_2O, pour des températures situées entre la température ordinaire et 300°. Au-dessus de cette température le domaine se rétrécit. A 500° par exemple les compositions des solutions solides limites sont 4 Fe_2O_3, Na_2O et 3,4 Fe_2O_3, Na_2O.

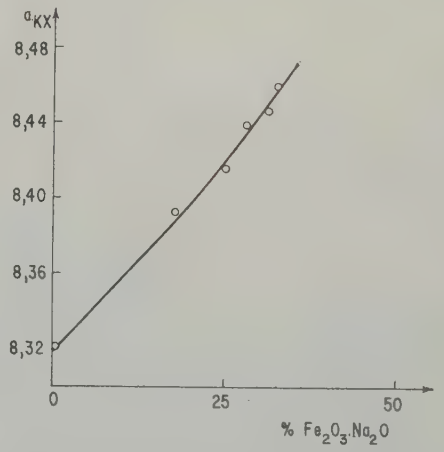

FIG. 4. — *Variation du paramètre cristallin de la solution solide* $Fe_2O_3\gamma$ — Na_2O *en fonction de la composition.*

A l'intérieur du domaine d'homogénéité le paramètre cristallin du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé augmente régulièrement depuis $a = 8{,}322$ kX pour le sesquioxyde pur jusqu'à $a = 8{,}461$ kX pour la phase de composition 3 Fe_2O_3, Na_2O (fig. 4). Simultanément le point de Curie du sesquioxyde stabilisé s'abaisse de 675° à 390° :

$a = 8{,}421$ kX $\quad \theta_c = 480°$ C
$a = 8{,}443$ $\quad \theta_c = 420$
$a = 8{,}461$ $\quad \theta_c = 390$

Il est impossible de déterminer par analyse thermomagnétique le point de Curie des sesquioxydes de faible teneur en sodium. En effet, à une température inférieure à leur point de Curie ceux-ci se décomposent et donnent naissance à un sesquioxyde plus riche en sodium. Le point de Curie mesuré est alors celui de la nouvelle phase formée.

Aucune propriété particulière n'apparaît pour la phase de composition $5\,Fe_2O_3$, Na_2O. Nous pensons que, contrairement aux résultats obtenus par certains auteurs [17] il n'existe pas de ferrite $NaFe_5O_8$ comparable au ferrite de lithium $LiFe_5O_8$.

IV. — Étude de la stabilité de la solution solide $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé

La solution solide $Fe_2O_3\gamma$ — Na_2O est une phase métastable.

a) Nous n'avons jamais pu régénérer la solution solide $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé par chauffage au-dessous de 680° C de mélanges de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite de sodium $NaFeO_2\alpha$.

b) Le sesquioxyde stabilisé se détruit par broyage de 30 heures à la température ordinaire. Il se décompose pour donner naissance au sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$. Les raies du diagramme de Debye-Scherrer du produit broyé sont trop diffuses pour qu'il soit possible de distinguer des raies de ferrite de sodium $NaFeO_2\alpha$. Le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ pur se transforme également en sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ par broyage prolongé.

V. — Diagramme d'équilibre du système Fe_2O_3 — Na_2O

Nos expériences nous ont permis de tracer le diagramme d'équilibre du système sesquioxyde de fer-oxyde de sodium (fig. 5).

Trois composés stables apparaissent dans ce système, ce sont :

a) Le sesquioxyde de fer $Fe_2O_3\alpha$ stable à toute température inférieure à 1 200°.

b) Le ferrite de sodium $3{,}2\,Fe_2O_3$, $2\,Na_2O$ ou $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$. Il est stable entre 760° et 1 100°. A des températures inférieures à 760° ou supérieures à 1 100° il se décompose pour donner naissance au sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et au ferrite $NaFeO_2$. Son domaine d'homogénéité extrêmement restreint présente donc un point eutectoïde et un point péritectoïde.

c) Le ferrite de sodium Fe_2O_3, Na_2O ou $NaFeO_2$. Celui-ci apparaît dans le diagramme sous trois formes allotropiques. La forme rhomboédrique $NaFeO_2\alpha$ est stable de la température ordinaire à 760°. La forme orthorhombique $NaFeO_2\beta$ est stable de 760° à 1 010°. La forme quadratique $NaFeO_2\gamma$ est stable de 1 010° à 1 200° C. Pour des températures supérieures à 1 200° C on observe la sublimation d'une partie de l'oxyde de sodium et la formation de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$.

Il n'existe dans le système aucun composé stable de formule $NaFe_5O_8$ comparable au ferrite de lithium $LiFe_5O_8$.

La solubilité de l'oxyde de sodium dans le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ est très faible. On ne peut déterminer le domaine d'homogénéité de la solution solide correspondante en utilisant la diffraction des rayons X ; les variations de paramètre sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales ; il n'est pas possible de les mesurer.

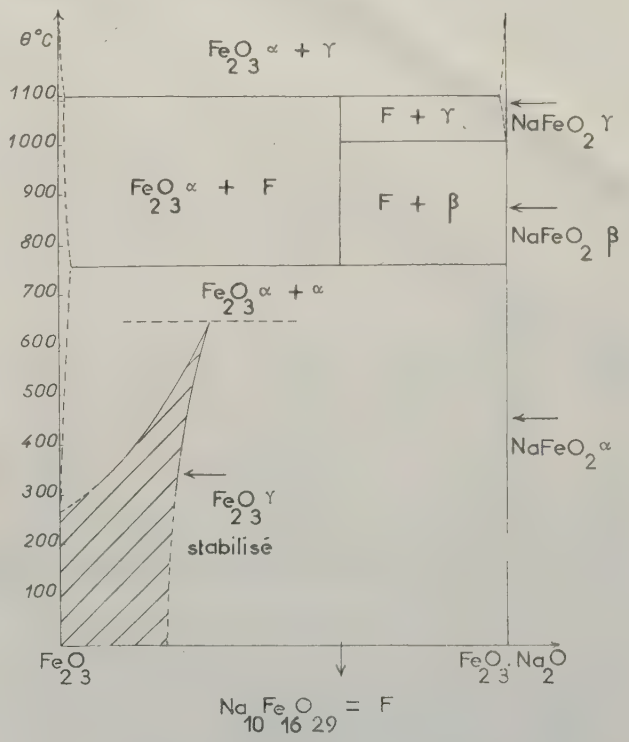

FIG. 5. — *Diagramme d'équilibre* Fe_2O_3 — Fe_2O_3, Na_2O, //// *phase* $Fe_2O_3\gamma$ *stabilisé métastable.*

De même, la solubilité du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ dans les ferrites de sodium est très faible. Cependant, comme nous l'avons signalé à propos de la décomposition du ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$, il semble exister une légère solubilité du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ dans la forme β orthorhombique du ferrite $NaFeO_2$.

Une phase métastable apparaît dans le système sesquioxyde de fer-oxyde de sodium, c'est la solution solide sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$-oxyde de sodium ou sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé. La solubilité de l'oxyde Na_2O dans le sesquioxyde est très élevée. Le domaine d'homogénéité de la solution solide se termine par un point péritectoïde à 680° C.

[17] T. TAKEI et S. OKAMOTO, *Rep. Sci. Inst. Japan*, 1957, **33**, 2, 53.

Annexe

Détermination de la composition du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé par une méthode de dosage par rayons X

1° **Cas du sesquioxyde stabilisé pur.** — On sait que le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé se décompose au-dessus de 680° en donnant naissance à un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite $NaFeO_2$; à 760°, c'est la forme β du ferrite qui apparaît dans le mélange.

Pour déterminer la quantité de sodium contenue dans le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé, nous avons mis à profit sa décomposition à 760°.

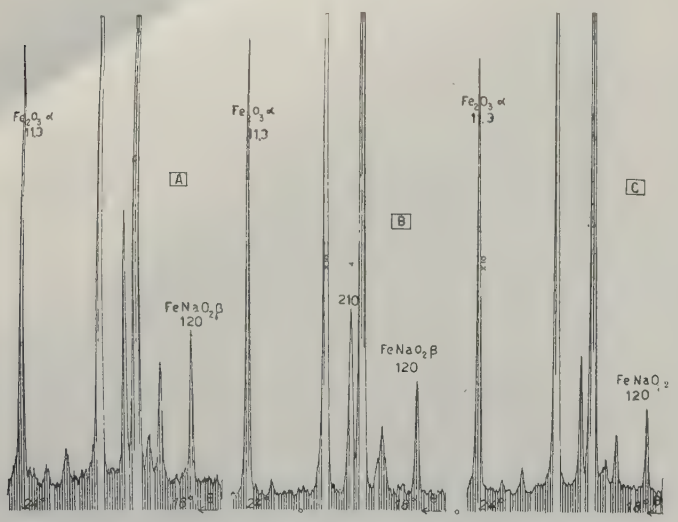

FIG. 6. — *Détermination par les diagrammes de Debye-Scherrer de la composition du sesquioxyde* $Fe_2O_3\gamma$ *stabilisé.*

A. Mélange étalon de composition 3 Fe_2O_3, Na_2O.
B. Mélange $Fe_2O_3\alpha$ + $NaFeO_2\beta$ obtenu par traitement thermique du sesquioxyde stabilisé.
C. Mélange étalon de composition 5 Fe_2O_3, Na_2O.

Nous avons préparé une série de mélanges étalons $Fe_2O_3\alpha$ + $NaFeO_2\beta$ (fig. 6). Ceux-ci ayant été chauffés à 760°, on peut admettre que leur état de cristallisation est identique à celui du mélange à doser. La composition globale de chaque échantillon étant : x Fe_2O_3, Na_2O, nous avons fait varier x de 1 à 10. Sur les diagrammes de Debye-Scherrer de ces mélanges, obtenus au diffractomètre à compteur, nous avons comparé l'intensité $I_{ferrite}$ de la raie (120) du ferrite $NaFeO_2\beta$ à l'intensité $I_{Fe_2O_3\alpha}$ de la raie (11.3) du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$. Nous avons ainsi tracé une courbe d'étalonnage donnant :

$$y = \frac{I_{Fe_2O_3\alpha}}{I_{ferrite}}$$

en fonction de :

$$x = \frac{\text{nombre total de molécules } Fe_2O_3}{\text{nombre de molécules } Na_2O}.$$

Pour $y = 0$, le mélange ne contient plus de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$, $x = 1$.

En reportant sur cette courbe la valeur y_0 de y trouvée pour le mélange obtenu par décomposition du sesquioxyde stabilisé, nous avons pu déterminer la formule x_0 Fe_2O_3, Na_2O de ce sesquioxyde, donc sa teneur en sodium (fig. 7 *a*).

Cette méthode de dosage est applicable à toute phase dont la composition inconnue ne dépend que d'une variable x ; il suffit que cette phase soit susceptible de se décomposer, dans des conditions déterminées, en un mélange de deux composés définis stables.

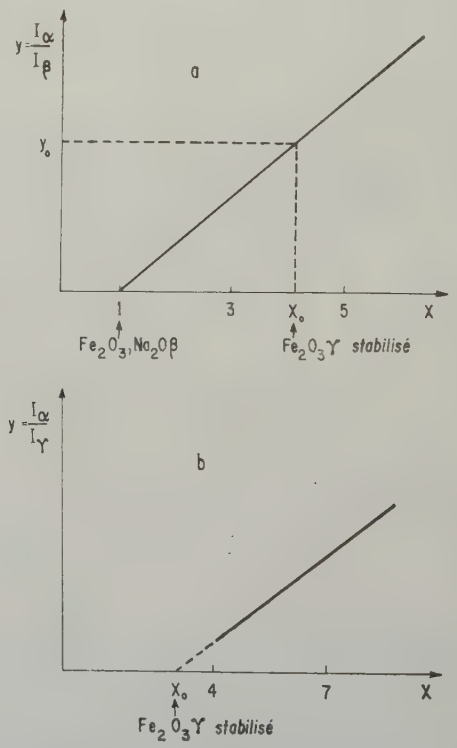

FIG. 7. — *Courbes d'étalonnage permettant la détermination de la composition du sesquioxyde* $Fe_2O_3\gamma$ *stabilisé.*

a) Cas du sesquioxyde stabilisé pur.
b) Cas d'un mélange $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé + $Fe_2O_3\alpha$.

2° **Cas d'un mélange** $Fe_2O_3\gamma$ **stabilisé** + $Fe_2O_3\alpha$. — Entre 300° et 680°, la solution solide $Fe_2O_3\gamma$ — Na_2O se décompose en un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé de paramètre plus

élevé et de composition inconnue. La méthode décrite précédemment permet uniquement de déterminer la teneur en sodium de l'ensemble des deux sesquioxydes. Pour évaluer la teneur en sodium du nouveau sesquioxyde stabilisé obtenu, nous avons opéré de la manière suivante.

Nous avons ajouté au mélange des deux sesquioxydes des quantités déterminées de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ ayant subi antérieurement le même traitement thermique que le mélange. Les deux sesquioxydes se trouvent dans le même état de cristallisation.

Sur les diagrammes de Debye-Scherrer de ces mélanges, obtenus au diffractomètre à compteur, nous avons comparé l'intensité $I\gamma$ de la raie (400) du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé à l'intensité $I\alpha$ de la raie (11.3) du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$.

Nous avons tracé une courbe donnant :

$$y = \frac{I\alpha}{I\gamma}$$

en fonction de :

$$x = \frac{\text{nombre total de molécules } Fe_2O_3}{\text{nombre de molécules } Na_2O}$$

x ayant été déterminé antérieurement par la méthode décrite précédemment.

Lorsque $y = 0$, le mélange ne contient plus de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$. La valeur x_0 de x correspondante a été déterminée par extrapolation. Le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé présent dans le mélange a pour formule :

$$x_0\ Fe_2O_3,\ Na_2O \text{ (fig. 7 } b\text{)}.$$

CHAPITRE III

LE SYSTÈME TERNAIRE $Fe_2O_3 — Na_2O — Li_2O$

Au cours de l'étude du système sesquioxyde de fer-oxyde de sodium, nous avons constaté l'influence des impuretés sur la transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$ du ferrite $NaFeO_2$. En particulier la présence de traces de ferrite de lithium $LiFeO_2$ élève la température de transformation et stabilise la forme rhomboédrique α du ferrite de sodium ([10]). Nous avons ainsi été conduit à envisager l'étude du système ternaire sesquioxyde de fer-oxyde de sodium-oxyde de lithium.

Les seuls composés définis apparaissant dans ce système sont des composés binaires, les ferrites de sodium et les ferrites de lithium. Nous n'avons jamais constaté l'existence de composés définis ternaires. Au contraire nous avons préparé plusieurs solutions solides ; le domaine d'homogénéité de certaines d'entre elles occupe un volume important dans le diagramme d'équilibre du système $Fe_2O_3 — Na_2O — Li_2O$.

Nous avons étudié les stabilités respectives des phases du système à différentes températures.

I. — Les systèmes binaires

1° Le système $Fe_2O_3 — Na_2O$. — Il existe deux ferrites de sodium :

— le ferrite Fe_2O_3, Na_2O ou $NaFeO_2$ sous ses trois formes α, β, et γ ;
— le ferrite 3,2 Fe_2O_3, 2 Na_2O ou $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$.

Ils ont été étudiés au cours du chapitre I[er].

Parmi les solutions solides $Fe_2O_3 — Na_2O$ la plus importante est la solution solide sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$-oxyde de sodium ou sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé. Ses propriétés et son domaine d'existence ont été étudiés dans le chapitre II.

2° Le système $Fe_2O_3 — Li_2O$.

A) *Les ferrites de lithium.* — Deux composés apparaissent dans le système sesquioxyde de fer-oxyde de lithium (fig. 8). Ce sont :

— le ferrite Fe_2O_3, Li_2O ou $LiFeO_2$;
— le ferrite 5 Fe_2O_3, Li_2O ou $LiFe_5O_8$.

Les importantes propriétés de ces composés sont bien connues. En particulier ils sont tous les deux susceptibles de subir une transformation ordre-désordre.

Le ferrite $LiFeO_2$ a fait l'objet de nombreux travaux dont les plus récents sont ceux de R. Collongues et de M. Fayard ([18]) ([19]) ([20]) ([21]). La structure de ce ferrite est désordonnée au-dessus de 670°. Elle est cubique à faces centrées de type NaCl ([22]). Les ions Fe^{+++} et Li^+ sont répartis au hasard dans les positions octaédriques du réseau des cations. La maille cubique élémentaire a pour paramètre $a = 4{,}138$ kX.

Au-dessous de 670° un ordre s'établit dans la répar-

([18]) R. Collongues, *C. R.*, 1955, **241**, 1577.
([19]) R. Collongues, *Thèse Paris*, 1954.
([20]) R. Collongues, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 261.
([21]) M. Fayard, *C. R.*, 1959, **248**, 2214 et *Ann. Chim.*, 1961, 1279-1337.
([22]) E. Posnjak et T. Barth, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2234.

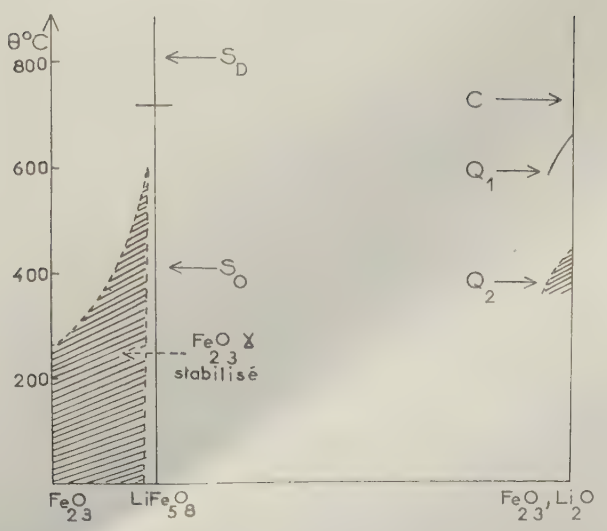

FIG. 8. — *Diagramme d'équilibre* Fe_2O_3 — Fe_2O_3, Li_2O.

/// phase métastable.
S_O = $LiFe_5O_8$ ordonné (cubique simple).
S_D = $LiFe_5O_8$ désordonné (type spinelle).
C = $LiFeO_2$ désordonné (type NaCl).
Q_1, Q_2 = $LiFeO_2$ ordonné (quadratique).

tition des cations. La forme quadratique Q_1 obtenue est du type chalcopyrite $CuFeS_2$ [23] [24]. La nouvelle maille élémentaire a pour paramètres : $a = b = 4{,}04$ kX et $c = 8{,}68$ kX.

Entre 400° et 550° apparaît une autre forme ordonnée quadratique Q_2. Elle a été mise en évidence par R. Collongues. Dans la structure de Q_2 la répartition des cations est celle de l'or et du cuivre dans la structure de l'alliage ordonné AuCu ; il existe des plans (001) alternés d'ions Fe^{+++} et Li^+. La maille élémentaire a pour paramètres : $a = b = 4{,}07$ kX et $c = 4{,}28$ kX. Cette structure ordonnée est métastable à toute température [21]. La seule forme stable au-dessous de 670° est la forme Q_1.

Le ferrite $LiFe_5O_8$ possède une structure désordonnée au-dessus de 720° [25]. Elle est cubique à faces centrées, de type spinelle. Les sites tétraédriques de la structure ne contiennent que des cations Fe^{+++}. Le reste des ions Fe^{3+} et la totalité des ions Li^+ sont répartis au hasard dans les sites octaédriques.

Au-dessous de 720° un ordre s'établit dans les sites octaédriques entre les cations fer et lithium. Le long des rangées d'indices (110) on rencontre des séries de trois ions Fe^{+++} séparées par un ion Li^+. La structure devient cubique simple [25] [26]. Des raies de surstructure apparaissent sur le diagramme de Debye-Scherrer.

I. Behar a étudié par micrographie le mécanisme de la transformation ordre-désordre du ferrite $LiFe_5O_8$ [27] [28] [29].

B) *Les solutions solides* Fe_2O_3 — Li_2O. — La solubilité de l'oxyde de lithium dans le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ est extrêmement faible. Au contraire on observe la formation d'une solution solide sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$-ferrite de lithium $LiFe_5O_8$. A. Michel a montré que l'introduction d'ions Li^+ dans la structure du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ entraînait une stabilisation partielle de ce composé jusqu'à 530°. On obtient un sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé [15].

Nous avons préparé cette solution solide par hydrolyse du ferrite $LiFeO_2$ suivie de déshydratation. Par chauffage au-dessus de 550° elle se décompose en un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite $LiFe_5O_8$. Son domaine de stabilité s'étend, comme nous le verrons à propos de l'hydrolyse des ferrites alcalins, du sesquioxyde Fe_2O_3 au ferrite $LiFe_5O_8$. A l'intérieur du domaine d'homogénéité son paramètre cristallin reste voisin de 8,32 kX. D'après Takei cette solution solide aurait sa place dans le diagramme d'équilibre du système sesquioxyde de fer-oxyde de lithium [30]. Nos expériences nous ont montré, au contraire, qu'elle était métastable et ne devait pas figurer dans le diagramme d'équilibre stable. En effet, nous n'avons jamais pu la régénérer par chauffage, au-dessous de 550°, de mélanges de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite $LiFe_5O_8$.

II. — Le système ternaire Fe_2O_3 — Na_2O — Li_2O

Il n'existe pas dans ce système de composé défini ternaire mais il apparaît plusieurs solutions solides. En effet les composés énumérés dans le paragraphe précédent possèdent un domaine d'homogénéité dans le diagramme d'équilibre du système ternaire ; ce domaine peut avoir une certaine étendue.

1° Domaine d'homogénéité de la phase sesquioxyde Fe_2O_3. — La solubilité des oxydes Na_2O et Li_2O dans le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ est extrêmement faible, mais elle est importante dans le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$. Il existe une solution solide continue métastable entre les sesquioxydes $Fe_2O_3\gamma$ stabilisés par de l'oxyde de sodium et de l'oxyde de lithium. Nous l'avons préparée :

a) Par chauffage de mélanges des sesquioxydes stabilisés.

[23] F. Barblan, E. Brandenberger et P. Niggli, *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 88.
[24] J. Boon, *Rec. Trav. Chim.*, 1944, **63**, 32.
[25] A. Hoffmann, *Die Naturw.*, 1938, **26**, 431.
[26] P. Braun, *Nature*, 1952, **170**, 1123.
[27] I. Behar, *C. R.*, 1956, **242**, 2465.
[28] I. Behar et R. Collongues, 16e Congrès International de Chimie pure et appliquée, Paris, 1957, p. 109.
[29] I. Behar, *Thèse Paris*, 1957.
[30] T. Takei et S. Okamoto, *Rep. Sci. Res. Inst. Japan*, 1958, **34**, 2, 125.

b) Par hydrolyse, suivie de déshydratation, des solutions solides $NaFeO_2\alpha$ — $LiFeO_2$ (cf. paragraphe 2°).

c) Par chauffage de mélanges de ferrite $LiFe_5O_8$ et de sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé par les ions sodium. Dans ce cas la solution solide ne se forme qu'à partir de 550°.

Le paramètre cristallin de la phase spinelle obtenue est supérieur à 8,32 kX.

Au-dessus de 700° la solution solide $Fe_2O_3\gamma$ — Na_2O — Li_2O se décompose en donnant naissance au sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et aux ferrites $LiFe_5O_8$ et $NaFeO_2\alpha$.

2° **Domaine d'homogénéité des phases ferrites de sodium.** — Le ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ ne peut dissoudre que de très petites quantités des oxydes Fe_2O_3, Na_2O et Li_2O.

Au contraire, la solubilité de ces oxydes dans le ferrite $NaFeO_2$ est importante. Les phases préparées ont pour formule $Li_xNa_{1-x}FeO_2$. Ce sont des solutions solides $NaFeO_2$ — $LiFeO_2$ obtenues par substitution de lithium au sodium dans le ferrite de sodium.

Elles sont préparées par réaction à l'état solide :

— soit directement à partir de mélanges des ferrites $LiFeO_2$ et $NaFeO_2$;

— soit à partir de mélanges de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de carbonates de sodium et de lithium en proportions convenables.

La solubilité du ferrite $LiFeO_2$ dans le ferrite $NaFeO_2\alpha$ rhomboédrique est importante. A 750° le ferrite $NaFeO_2\alpha$ peut dissoudre environ 10 p. 100 de ferrite $LiFeO_2$. Cette dissolution s'accompagne d'une diminution régulière des paramètres cristallins de la maille rhomboédrique du ferrite (fig. 9). Elle s'accompagne également d'une élévation de la température de transformation de la forme α du ferrite de sodium en forme β orthorhombique (fig. 10). L'étude dilatométrique de cette transformation a été effectuée pour des échantillons de ferrites de teneur en lithium variable préparés à 750°. Nous avons obtenu le résultat suivant : la température de transformation, qui est de 760° pour le ferrite pur, atteint 900° pour la solution solide 9 $NaFeO_2$ — $LiFeO_2$.

Le ferrite de sodium orthorhombique $NaFeO_2\beta$ ne peut dissoudre qu'une très faible quantité de ferrite $LiFeO_2$: on n'observe aucune variation des paramètres de la maille cristalline.

Cette différence de solubilité du ferrite $LiFeO_2$ dans les deux formes α et β peut être attribuée à la différence de leurs structures.

En effet, les réseaux cristallins du ferrite de lithium et de la variété rhomboédrique du ferrite de sodium présentent certaines analogies. Le premier est du type NaCl, le deuxième du type $NaHF_2$. Dans ces deux structures les cations occupent uniquement des positions octaédriques par rapport aux oxygènes. Il n'en est pas de même dans le cas de la forme β où l'environnement des cations est tétraédrique.

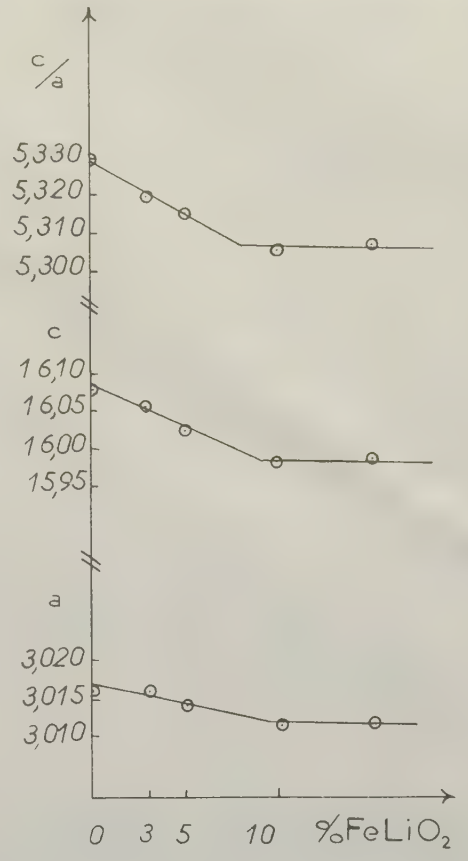

FIG. 9. — *Variation des paramètres* a *et* c *et du rapport* $\frac{c}{a}$ *des axes de la maille hexagonale des solutions solides* $NaFeO_2\alpha$ — $LiFeO_2$.

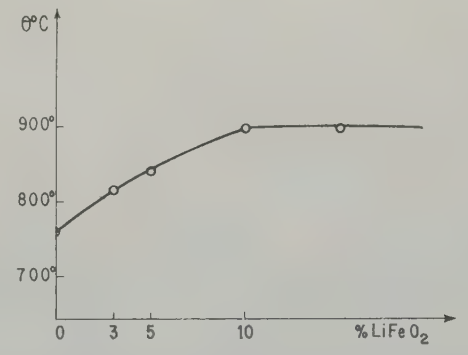

FIG. 10. — *Variation de la température de transformation rhomboédrique-orthorhombique des solutions solides ferrite de sodium-ferrite de lithium préparées à 750°.*

L'introduction d'ions Li^+ dans la structure rhomboédrique du ferrite $NaFeO_2\alpha$ stabilise cette structure en augmentant l'étendue de son domaine de stabilité

vers les températures élevées. En chauffant quelques heures la phase orthorhombique à une température supérieure à la température de transformation du ferrite pur, la phase rhomboédrique est régénérée.

Il convient de remarquer que cette propriété permet de préparer directement la forme rhomboédrique du ferrite de sodium $NaFeO_2$ à partir de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de carbonate de sodium. Nous avons vu précédemment que, à 500°, la réaction :

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,NaFeO_2 + CO_2$$

donnait naissance exclusivement :

— au ferrite $NaFeO_2\alpha$ en utilisant le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$;

— au ferrite $NaFeO_2\beta$ en utilisant le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$. Ce résultat est également obtenu pour toute température supérieure à 500°.

Au contraire, si la réaction à l'état solide entre le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et le carbonate de sodium a lieu en présence de petites quantités de carbonate de lithium on peut préparer, même à 750°, un ferrite $NaFeO_2$ rhomboédrique contenant des traces de lithium :

$$Fe_2O_3\alpha + \varepsilon Li_2CO_3 + 1 - \varepsilon Na_2CO_3 \xrightarrow{750°} 2\,Na_{1-\varepsilon}Li_\varepsilon FeO_2 + CO_2$$

avec :

$$\varepsilon < 0{,}1.$$

3° **Domaine d'homogénéité des phases ferrites de lithium.** — La solubilité des oxydes Fe_2O_3, Na_2O et Li_2O dans le ferrite $LiFeO_2$ est extrêmement faible. Les phases obtenues sont des solutions solides de substitution $LiFeO_2$ — $NaFeO_2$ de formule $Li_xNa_{1-x}FeO_2$. Leur préparation a été décrite dans le paragraphe précédent. La solubilité maximale du ferrite de sodium dans la forme désordonnée du ferrite de lithium est inférieure à 3 p. 100. Le paramètre cristallin de cette solution solide augmente depuis $a = 4{,}14$ kX jusqu'à $a = 4{,}15$ kX environ. La solubilité du ferrite de sodium dans les formes ordonnées Q_1 et Q_2 est sensiblement nulle.

Au contraire, le ferrite $LiFe_5O_8$ peut dissoudre des quantités importantes d'oxydes Fe_2O_3 et Na_2O ; on observe une variation du paramètre de la maille spinelle pouvant atteindre 0,7 p. 100 de sa valeur. Les phases de type spinelle préparées ont pour formule :

$$Na_xLi_{1-x}Fe_5O_8.$$

Ce sont des solutions solides obtenues par substitution de sodium au lithium dans le ferrite de lithium $LiFe_5O_8$.

Nous préparons ces solutions solides par chauffage au-dessus de 720° de différents mélanges :

a) Des mélanges de ferrite $LiFe_5O_8$, de ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ et de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$:

$$(1-x)\,[5\,Fe_2O_3, Li_2O] + x\,[3{,}4\,Fe_2O_3\alpha + 1{,}6\,Fe_2O_3, Na_2O].$$

b) Des mélanges de ferrite $LiFe_5O_8$, de ferrite $NaFeO_2$ et de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$:

$$(1-x)\,[5\,Fe_2O_3, Li_2O] + x\,[4\,Fe_2O_3\alpha + Fe_2O_3, Na_2O].$$

c) Des mélanges de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$, de carbonate de lithium et de carbonate de sodium :

$$5\,Fe_2O_3\alpha + (1-x)\,Li_2CO_3 + x\,Na_2CO_3.$$

Il est impossible de préparer ces solutions solides à des températures inférieures à 720° ; le ferrite $LiFe_5O_8$ est donc à l'état désordonné.

La teneur en sodium de la solution solide augmente avec la température ; elle peut atteindre environ 12 p. 100 à 900° $\left(\frac{Na}{Na+Li} = 0{,}12\right)$.

Il semble que l'on puisse considérer cette phase comme une solution solide entre le ferrite de lithium $LiFe_5O_8$ et un ferrite de sodium fictif de composition $NaFe_5O_8$.

Le paramètre maximum de la maille cubique de la solution solide augmente et prend les valeurs suivantes correspondant à la saturation en sodium à chaque température (fig. 11).

θ° C	*a* maximum
700	8,316 kX solubilité nulle
750	8,327
800	8,336
850	8,341
900	8,354 solubilité 12 p. 100
950	8,357
1 000	8,365

On observe en même temps une légère variation du point de Curie qui s'abaisse de 620° à 580° pour une teneur de 10 p. 100 en sodium.

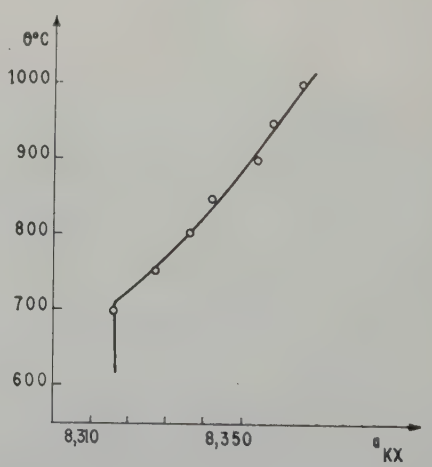

FIG. 11. — *Détermination, par la mesure des paramètres cristallins correspondant à la saturation en sodium, de la limite du domaine d'homogénéité de la phase* $Na_xLi_{1-x}Fe_5O_8$.

Par recuit prolongé des solutions solides à une température inférieure à leur température de préparation et supérieure à 720°, température de transformation ordre-désordre du ferrite, on observe une légère diminution du paramètre de la maille et la précipitation d'une partie du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et du ferrite de sodium.

Après chauffage à plus basse température (600°) on voit apparaître des raies de surstructure sur le diagramme de Debye-Scherrer et le paramètre diminue. La température de transformation ordre-désordre est légèrement abaissée. Pour un échantillon de composition telle que $\frac{Na}{Na + Li} = 0{,}10$, elle est égale à 680° au lieu de 720°. Cette solution solide ordonnée est sursaturée en sodium. Si on prolonge le chauffage à basse température on observe la précipitation totale du ferrite de sodium et du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$. Le ferrite $LiFe_5O_8$ obtenu a un paramètre de 8,316 kX ce qui correspond au paramètre du ferrite pur. La solubilité de l'oxyde de sodium dans le ferrite $LiFe_5O_8$ ordonné est donc sensiblement nulle.

III. — Le diagramme d'équilibre du système

Les résultats que nous avons exposés nous ont permis de préciser le diagramme d'équilibre du système ternaire $Fe_2O_3 - Na_2O - Li_2O$ (fig. 12). Nous avons déterminé le nombre de phases existant dans chaque portion du diagramme en chauffant à différentes températures des mélanges de composition $x\ Fe_2O_3 + y\ Na_2O + z\ Li_2O$ (avec $x + y + z = 100$ molécules).

Nous décrirons plus particulièrement trois sections isothermes du diagramme à 650°, 750° et 900° C. Dans les triangles équilatéraux ainsi obtenus seules ont été mentionnées les solutions solides à grand domaine d'homogénéité. Sur ces sections isothermes nous avons représenté par des points les solutions solides dont le domaine d'homogénéité était très étroit. Nous ne les mentionnerons pas dans la description suivante.

1° A 650°. — Il apparaît dans le diagramme quatre phases stables ; trois d'entre elles sont sensiblement stœchiométriques ; ce sont le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$, le ferrite $LiFe_5O_8$ et le ferrite $LiFeO_2$. La quatrième possède une certaine étendue, c'est la solution solide $NaFeO_2\alpha - LiFeO_2$. Elle peut contenir au maximum 8 p. 100 de $LiFeO_2$ à cette température. Il apparaît de plus une phase métastable, la solution solide $LiFe_5O_8 - Fe_2O_3\gamma$ stabilisé. Le domaine d'homogénéité de cette dernière phase est très réduit à cette température, voisine de la température péritectoïde ; il présente sa plus grande largeur dans le système binaire $Fe_2O_3 - NaFeO_2$.

On distingue différents domaines comportant plusieurs phases (nous ne décrirons pas les domaines biphasés correspondant aux deux systèmes binaires $Fe_2O_3 - Na_2O$ et $Fe_2O_3 - Li_2O$), ce sont :

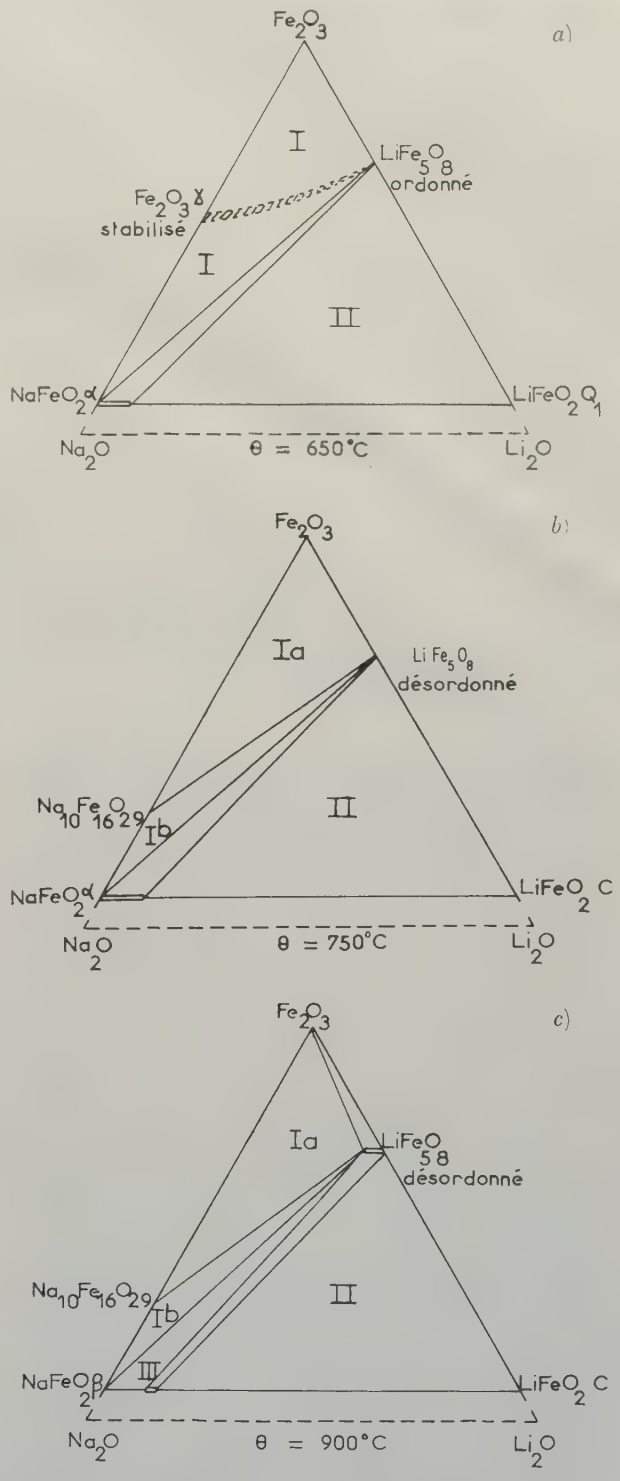

FIG. 12. — *Sections isothermes du diagramme d'équilibre du système* $Fe_2O_3 - Na_2O - Li_2O$.

a) à 650° ;
b) à 750° ;
c) à 900°.

— deux domaines biphasés :

— $LiFe_5O_8$ + sol. sol. $NaFeO_2\alpha$ — $LiFeO_2$
— $LiFeO_2$ + sol. sol. saturée $NaFeO_2\alpha$ — $LiFeO_2$

— deux domaines triphasés :

(i) $LiFe_5O_8 + Fe_2O_3\alpha + NaFeO_2\alpha$
(ii) $LiFe_5O_8 + LiFeO_2$ + sol. sol. saturée $NaFeO_2\alpha$ — $LiFeO_2$.

2° A 750°. — On observe les modifications suivantes dans le diagramme d'équilibre :

— le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé disparaît ;
— le ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ apparaît ;
— le domaine d'homogénéité de la solution solide $NaFeO_2\alpha$ — $LiFeO_2$ augmente. Il s'étend jusqu'à une teneur de 10 p. 100 en ferrite $LiFeO_2$.

Il en résulte :

— l'apparition d'un nouveau domaine biphasé :

$$LiFe_5O_8 + Na_{10}Fe_{16}O_{29}$$

— la division du domaine triphasé (i) en deux domaines (*ia*) et (*ib*) :

(*ia*) $LiFe_5O_8 + Fe_2O_3\alpha + Na_{10}Fe_{16}O_{29}$
(*ib*) $LiFe_5O_8 + Na_{10}Fe_{16}O_{29} + NaFeO_2\alpha$.

3° A 900°. — Le diagramme est totalement modifié par suite de l'apparition de la forme $NaFeO_2\beta$ du ferrite de sodium et de la solution solide de composition : $Na_xLi_{1-x}Fe_5O_8$ (nous la désignerons par sol. sol. $LiFe_5O_8$). Le domaine d'homogénéité de la solution solide $NaFeO_2\alpha$ — $LiFeO_2$ diminue. Celle-ci contient entre 10 p. 100 et 12 p. 100 de ferrite $LiFeO_2$.

Il en résulte l'apparition dans le domaine ternaire d'un certain nombre de domaines biphasés :

— $Fe_2O_3\alpha$ + sol. sol. $LiFe_5O_8$
— sol. sol. saturée $LiFe_5O_8$ + $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$
— sol. sol. saturée $LiFe_5O_8$ + $NaFeO_2\beta$
— sol. sol. $LiFe_5O_8$ + sol. sol. $NaFeO_2\alpha$ — $LiFeO_2$
— $NaFeO_2\beta$ + sol. sol. 10 p. 100 $NaFeO_2\alpha$ — $LiFeO_2$
— sol. sol. 12 p. 100 $NaFeO_2\alpha$ — $LiFeO_2$ + $LiFeO_2$.

Les domaines triphasés subissent les transformations suivantes :

(*ia*) — sol. sol. saturée $LiFe_5O_8 + Fe_2O_3\alpha + Na_{10}F_{16}O_{29}$
(*ib*) — sol. sol. saturée $LiFe_5O_8 + Na_{10}Fe_{16}O_{29} + NaFeO_2\beta$
(ii) — ne change pas.

Il apparaît un nouveau domaine triphasé (iii) :

(iii) $NaFeO_2\beta$ + sol. sol. saturée $LiFe_5O_8$ + sol. sol. 10 p. 100 $NaFeO_2\alpha$ — $LiFeO_2$.

Il est important de remarquer dans le diagramme d'équilibre du système Fe_2O_3 — $NaFeO_2$ — $LiFeO_2$, la grande stabilité du ferrite $LiFe_5O_8$ et de la phase spinelle de composition $Li_{1-x}Na_xFe_5O_8$. En effet, en présence d'oxyde de lithium on observe toujours la décomposition du ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ et la formation de ferrite $LiFe_5O_8$, ou de la phase $Li_{1-x}Na_xFe_5O_8$, accompagnée de l'apparition de ferrite $NaFeO_2$ sous l'une ou l'autre de ses formes.

Il en est de même, à plus basse température, pour le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé.

Annexe

Le système Fe_2O_3 — Cu_2O

Il nous a paru intéressant de rechercher des phases comparables aux ferrites alcalins dans d'autres systèmes sesquioxyde de fer-oxyde de métal monovalent. Le système sesquioxyde de fer Fe_2O_3-oxyde cuivreux Cu_2O semblait particulièrement indiqué, les rayons ioniques du sodium et du cuivre monovalent étant sensiblement identiques ($r_{Na^+} = 0{,}97$ kX ; $r_{Cu^+} = 0{,}96$ kX).

Il existe deux ferrites de cuivre monovalent. L'un a pour formule $CuFeO_2$ (ou Fe_2O_3, Cu_2O). Sa structure est analogue à celle du ferrite de sodium $NaFeO_2\alpha$ [31]. L'autre a pour formule $CuFe_5O_8$ (ou 5 Fe_2O_3, Cu_2O). Sa structure est de type spinelle comme celle du ferrite de lithium $LiFe_5O_8$ [32] [33].

Dans une publication récente (J. Théry et R. Collon-

Systèmes	Composés		
	MFe_5O_8	$M_{10}Fe_{16}O_{29}$	$MFeO_2$
Fe_2O_3 — Li_2O	$LiFe_5O_8$ cubique type spinelle $\theta_c = 620°$ C	—	$LiFeO_2$ cubique désordonné C quadratique ordonné Q C ⇄ Q
Fe_2O_3 — Cu_2O	$CuFe_5O_8$ cubique type spinelle $\theta_c = 344°$ C	—	$CuFeO_2$ rhomboédrique
Fe_2O_3 — Na_2O	—	$Na_{10}Fe_{16}O_{29}$	$NaFeO_2$ rhomboédrique α orthorhombique β quadratique γ α ⇄ β ⇄ γ

[31] SOLLER et THOMPSON, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1935, **10**, 17.
[32] E. KORDES et E. ROTTIG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1951, **264**, 34
[33] F. BERTAUT et C. DELORME, *C. R.*, 1953, **236**, 74.

gues, *C. R.*, 1962, **254**, 685) nous avons décrit la préparation de ces composés et comparé leurs principales propriétés à celles des ferrites alcalins correspondants $NaFeO_2$ et $LiFe_5O_8$. Cette étude peut être résumée de la manière suivante.

1° *Le ferrite* $CuFeO_2$. — Contrairement au ferrite $NaFeO_2$ il n'existe que sous une seule variété, la forme α rhomboédrique. Il se décompose au-dessus de 1 150° en un mélange de ferrite $CuFe_5O_8$ et d'oxyde Cu_2O.

2° *Le ferrite* $CuFe_5O_8$. — Il est ferromagnétique. La température de son point de Curie est $\theta_c = 344°$. Il possède à haute température (1 200° C) un large domaine d'homogénéité. Il subit au-dessous de 1 050° une décomposition eutectoïde dont nous avons fait une étude micrographique. Nous pensons qu'il doit être considéré comme un véritable ferrite cuivreux. Le ferrite $CuFe_5O_8$ forme avec le ferrite de lithium $LiFe_5O_8$ une série continue de solutions solides. La dissolution du ferrite de lithium stabilise le ferrite $CuFe_5O_8$ en diminuant considérablement la vitesse de sa décomposition eutectoïde.

On peut résumer par le tableau (p. 16) l'étude comparée des diagrammes d'équilibre des systèmes $Fe_2O_3 - M_2O$ où M est un métal monovalent.

CHAPITRE IV

HYDROLYSE DES FERRITES DE SODIUM

L'une des propriétés essentielles des ferrites alcalins est leur aptitude à subir l'hydrolyse. Cette importante propriété a été découverte par Van Bemmelen au cours de ses recherches sur les ferrites de sodium et de potassium. Suivant la structure du ferrite initial, l'hydrolyse donne naissance à des phases différentes.

Nous décrirons successivement, dans ce chapitre et dans le chapitre V, nos expériences sur l'hydrolyse des ferrites de sodium et de lithium ; la comparaison des résultats obtenus nous permettra de mettre en évidence l'existence de deux familles de ferrites dérivant l'une du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$, l'autre du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$.

Tous les ferrites de sodium peuvent être hydrolysés. La vitesse de réaction, la structure et la composition du produit obtenu dépendent essentiellement de la structure du ferrite initial.

D'une manière générale, les composés ainsi préparés contiennent une certaine quantité d'eau. Leur déshydratation conduit au sesquioxyde de fer Fe_2O_3. Suivant les cas celui-ci apparaît sous la forme $Fe_2O_3\alpha$ ou sous la forme $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé.

Parmi les produits d'hydrolyse formés le plus remarquable est l'hydrate de Van Bemmelen [34] qui résulte de l'hydrolyse du ferrite $NaFeO_2\alpha$.

I. — Hydrolyse du ferrite $NaFeO_2\alpha$

L'hydrate de Van Bemmelen a été préparé pour la première fois en 1892 par Van Bemmelen et Klobbie [2] ; ceux-ci l'ont considéré comme un hydrate défini de formule Fe_2O_3, H_2O comparable aux hydroxydes naturels gœthite et lépidocrocite.

L'étude de ses principales propriétés a fait l'objet de nombreux travaux de G. Chaudron et ses collaborateurs. En particulier Chaudron et Girard [35] en utilisant l'analyse thermomagnétique, ont mis en évidence la formation du sesquioxyde de fer $Fe_2O_3\gamma$ au cours de la déshydratation à 140° de l'hydrate de Van Bemmelen. La température de déshydratation est donc nettement inférieure à celle de la lépidocrocite qui est voisine de 240°. Le sesquioxyde ainsi obtenu est doué d'une stabilité remarquable, comparable à la stabilité des oxydes de Malaguti contenant des traces de soude préparés par Huggett [13]. Nous avons fait une étude détaillée de ce sesquioxyde stabilisé dans le chapitre II.

Goldsztaub en 1934 a signalé que le diagramme de Debye-Scherrer de l'hydrate de Van Bemmelen était différent des diagrammes de la gœthite et de la lépidocrocite mais présentait certaines analogies avec le diagramme de l'oxyde de Malaguti obtenu par déshydratation de la lépidocrocite [36].

Nous nous sommes proposé de reprendre l'étude de la structure et des propriétés de l'hydrate de Van Bemmelen [37] [38] [39]. Nous décrirons successivement les conditions de préparation et les propriétés de l'hydrate ; les méthodes employées pour déterminer sa composition et les résultats obtenus ; sa structure et son évolution en fonction du temps ou des traitements thermiques.

[34] Van Bemmelen, *Z. anorg. Chem.*, 1890, **18**, 126.

[35] G. Chaudron et A. Girard, *C. R.*, 1931, **192**, 97.

[36] S. Goldsztaub, *Thèse Paris*, 1934.

[37] R. Collongues, I. Behar et J. Théry, 16e Congrès International de Chimie pure et appliquée, Paris, 1957, p. 81.

[38] J. Théry, R. Collongues et G. Chaudron, *C. R.*, 1959, **248**, 1065.

[39] J. Théry et R. Collongues, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1144.

1° **Préparation.** — La réaction d'hydrolyse peut s'écrire :

$NaFeO_2\alpha + H_2O \rightarrow$ hydrate de Van Bemmelen + NaOH.

L'hydrolyse du ferrite de sodium rhomboédrique est extrêmement rapide. L'état de cristallisation du ferrite d'origine et la température à laquelle est effectuée l'hydrolyse ont peu d'influence sur la vitesse de la réaction.

L'hydrolyse à la température ordinaire du ferrite préparé à basse température (150°-200°) par la méthode de Van Bemmelen est presque instantanée. Si le ferrite a été préparé à plus haute température, par exemple à 550°, à partir de sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ et de carbonate de sodium, on observe en 5 minutes sa destruction totale. Si l'on prolonge la durée de l'hydrolyse la teneur en sodium de l'hydrate de Van Bemmelen obtenu diminue. L'alcalinité de la solution d'hydrolyse augmente comme le montrent des dosages acidimétriques.

2° **Propriétés.** — Le produit d'hydrolyse du ferrite rhomboédrique est bien cristallisé. Observés au microscope électronique par transmission, les cristaux présentent des formes géométriques régulières. Leurs dimensions sont de l'ordre du micron. Les raies du diagramme de Debye-Scherrer sont fines ; certaines sont d'une grande intensité (fig. 13 *a*).

Le produit obtenu après une hydrolyse de 5 minutes n'est pas attirable à l'aimant. Il évolue rapidement au cours de l'hydrolyse et devient ferromagnétique (fig. 14).

Il se décompose par chauffage en perdant de l'eau et donne alors naissance au sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$. Nous avons suivi cette décomposition à la thermobalance. La perte de poids n'est pas brutale mais progressive. Elle apparaît cependant plus rapide aux environs de 150°. Elle se poursuit jusqu'à 700°, environ. L'analyse thermogravimétrique d'échantillons de gœthite et de lépidocrocite indique au contraire une déshydratation brutale respectivement à 290° et 240° C (fig. 15).

Nous avons soumis l'hydrate de Van Bemmelen à l'analyse thermomagnétique. La formation du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ est révélée à 140° par une forte anomalie sur la courbe d'analyse thermomagnétique (fig. 14).

Le sesquioxyde obtenu possède un point de Curie à une température très basse, 440°, et est doué d'une très grande stabilité. Cette importante propriété doit être attribuée à la présence de ferrite de sodium en solution solide dans le sesquioxyde comme l'a montré Michel.

Au-dessus de 680° le sesquioxyde stabilisé se décompose en donnant naissance à un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite $NaFeO_2$ (fig. 13). A 760° : sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé $\rightarrow$ $Fe_2O_3\alpha + NaFeO_2\beta$.

3° **Détermination de la composition de l'hydrate de Van Bemmelen.**

A) **Détermination de la teneur en sodium.** — Nous déterminons la quantité de sodium contenue dans

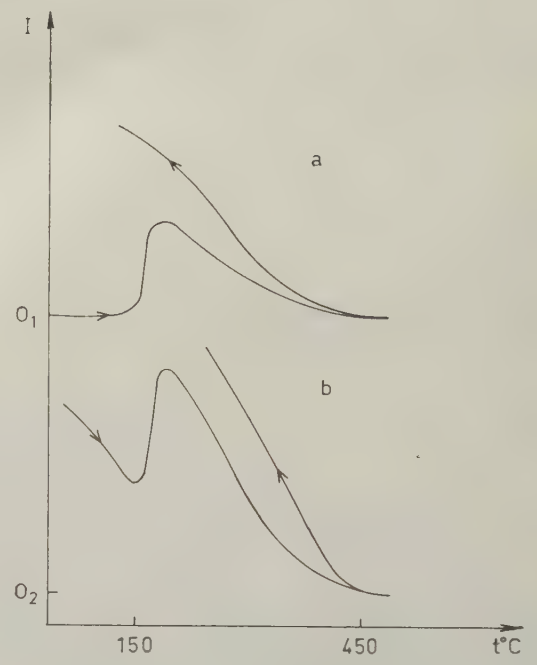

FIG. 14. — *Courbes d'analyse thermomagnétique du produit d'hydrolyse du ferrite de sodium rhomboédrique (hydrate de Van Bemmelen).*

a) Produit obtenu après une hydrolyse de 5 minutes.
b) Produit obtenu après une hydrolyse d'une durée d'un mois.

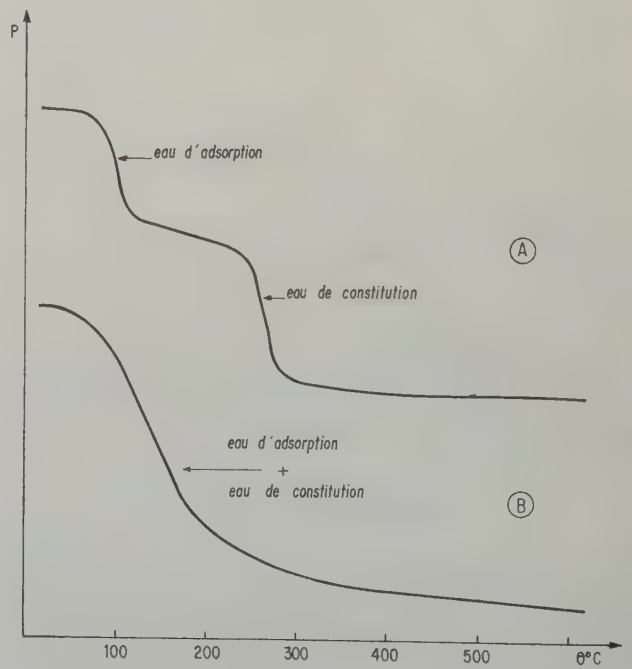

FIG. 15. — *Courbes d'analyse thermogravimétrique.*

A) de la lépidocrocite ;
B) de l'hydrate de Van Bemmelen.

l'hydrate de Van Bemmelen par dosage aux rayons X, en mettant à profit la décomposition à 760° du sesquioxyde stabilisé résultant de la déshydratation (voir détermination de la composition du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé (Annexe, chap. II)).

TABLEAU II

Composition de l'hydrate de Van Bemmelen.

Durée de l'hydrolyse	$\frac{Na_2O}{Fe_2O_3}$	$x = \frac{H_2O}{Fe_2O_3}$	Formule approchée du produit obtenu
5 minutes	0,36	$1,1 < x < 1,5$	4 Fe_2O_3, 1,4 Na_2O, 4 à 6 H_2O
1 mois	0,25	$1 < x < 1,3$	4 Fe_2O_3, Na_2O, 4 à 5 H_2O

Nos résultats (tableau II) montrent que les produits d'hydrolyse sont très riches en sodium, d'autant plus que la durée de l'hydrolyse a été plus courte.

B) **Détermination de la teneur en eau.** — Elle a été effectuée par mesure de la perte de poids du produit chauffé jusqu'à 700° (tableau II). Ces résultats sont imprécis car il est impossible d'obtenir correctement le poids initial du produit d'hydrolyse qui évolue dès la température ordinaire. Les deux nombres donnant la teneur en eau dans le tableau sont des valeurs extrêmes. On a tenu compte, pour la valeur la plus élevée, de la perte de poids totale enregistrée entre 20° et 700° C. La valeur la plus faible correspond à la perte de poids enregistrée entre 110° et 700° C.

Ces résultats semblent donc indiquer que nos produits contiennent environ une molécule d'eau par molécule de Fe_2O_3 et une molécule d'eau par molécule de Na_2O.

4° **Structure de l'hydrate de Van Bemmelen.** — Le diagramme de Debye-Scherrer de l'hydrate de Van Bemmelen est intense, les raies sont fines et leur position est facilement repérée. Comme l'avait noté Goldsztaub le diagramme est totalement différent de ceux de la gœthite et de la lépidocrocite. Il présente au contraire certaines analogies avec le diagramme du sesquioxyde de fer $Fe_2O_3\gamma$ (fig. 16).

A l'emplacement des raies (311) et (440) du spinelle le diagramme présente deux raies intenses ; entre elles une autre raie intense correspond, comme nous le verrons plus loin, à la raie (400) du spinelle. A l'emplacement de la raie (511) du spinelle apparaît une série de trois raies de faible intensité. Lorsque nous prolongeons l'hydrolyse du ferrite nous observons un déplacement des raies du diagramme correspondant à une diminution des paramètres de la maille cristalline.

Pour tenter de déterminer la structure de l'hydrate de Van Bemmelen nous nous fondons sur les deux points suivants :

a) Malgré ses analogies avec celui du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ le diagramme de Debye-Scherrer de l'hydrate ne peut être interprété en admettant l'existence d'une maille cubique.

b) Au cours du chauffage de l'hydrate à différentes températures on observe une modification continue de la position et des intensités des raies du diagramme (fig. 13). Le diagramme obtenu est d'autant plus voisin du diagramme du sesquioxyde que la température du traitement thermique a été plus élevée. Les différents produits, obtenus après des hydrolyses plus ou moins prolongées, sont chauffés à 100° et 120°, les durées de recuit s'étendant de 15 minutes à quatre jours. On observe après ces traitements thermiques un déplacement des raies du diagramme dans le sens des équidistances décroissantes. C'est le cas, en particulier, de la raie intense correspondant à la raie (400) du sesquioxyde ; mais la symétrie de la maille cristalline n'est pas cubique.

La structure du produit obtenu après traitement thermique à 200° est cubique ; on observe sur le diagramme de Debye-Scherrer l'existence de raies floues de faible intensité à l'emplacement des raies (111) (220) et (511) du sesquioxyde. Par chauffage à plus haute température le produit évolue et son diagramme se modifie : la raie (422) apparaît, les autres raies s'affinent et leur intensité augmente. Le diagramme des produits obtenus à partir de 500° est celui du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé.

Ces remarques nous ont conduit à penser que la structure de l'hydrate de Van Bemmelen devait dériver d'une manière simple de la structure spinelle du sesquioxyde stabilisé. Nous avons pu interpréter toutes les interférences du diagramme en admettant l'existence d'une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 5,52 \text{ kX}$$
$$b = 6,09$$
$$c = 8,85.$$

La structure spinelle du sesquioxyde stabilisé peut être décrite en choisissant comme maille élémentaire un prisme quadratique de paramètres :

$$a = 5,94 \text{ kX}$$
$$b = 5,94$$
$$c = 8,40.$$

Le volume de ce prisme est égal à la moitié du volume du cube élémentaire de paramètre $a = 8,40$ kX.

On voit que la maille orthorhombique de l'hydrate de Van Bemmelen se déduit de la maille quadratique du sesquioxyde par une variation des paramètres a, b et c.

Il convient de remarquer que l'on peut interpréter les raies du diagramme de Debye-Scherrer de l'hydrate

en choisissant comme maille élémentaire un prisme droit à base losange. Ce losange a pour côté $a' = 8{,}21$ kX et pour angle $\alpha = 84°$. Le prisme a pour hauteur $c' = 8{,}85$ kX. Le volume de ce prisme est égal à deux fois le volume du prisme droit à base rectangle précédent. De même la maille cubique de type spinelle peut être considérée comme un prisme droit à base losange pour lequel $a' = c' = 8{,}40$ kX, $\alpha = 90°$ (fig. 17).

Dans ces conditions la maille cristalline de l'hydrate de Van Bemmelen se déduit de la maille du sesquioxyde par une légère variation des paramètres a' et c' et par une diminution de l'angle des faces (100) et (010). Ce mode de représentation permet de suivre plus commodément l'évolution de la structure de l'hydrate de Van Bemmelen au cours de l'hydrolyse et au cours des différents traitements thermiques.

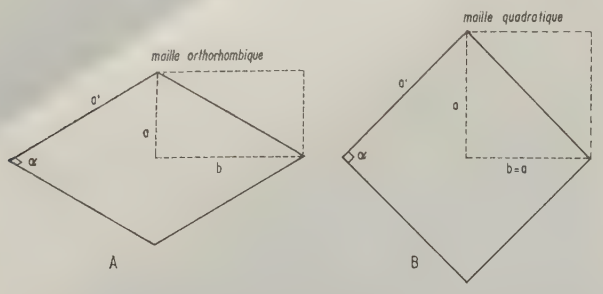

FIG. 17. — *Évolution de la maille orthorhombique de l'hydrate de Van Bemmelen* (A) *vers la maille quadratique du sesquioxyde* $Fe_2O_3\gamma$ *stabilisé* (B). *Représentation des plans 001 des mailles cristallines.*

Remarque. — Il nous paraît important de souligner les différences existant entre l'hydrate de Van Bemmelen et les hydroxydes définis gœthite FeOOHα et lépidocrocite FeOOHγ.

1° Lorsque l'hydrate de Van Bemmelen subit différents traitements thermiques son diagramme évolue vers celui du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé ; on ne constate jamais la coexistence des diagrammes de l'hydrate et du sesquioxyde.

Au contraire, les diagrammes de la gœthite et de la lépidocrocite ne subissent aucune évolution au cours du chauffage ; au moment de la déshydratation les diagrammes du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ se superposent aux diagrammes des deux hydroxydes.

2° L'analyse thermogravimétrique d'un échantillon d'hydrate de Van Bemmelen indique une déshydratation progressive ; la perte de poids se poursuit jusqu'à 700°. Au contraire la gœthite et la lépidocrocite perdent brutalement leur eau à 290° C et 240° C (fig. 15). Après un chauffage prolongé de ces différents composés à une température inférieure à la température de déshydratation de la gœthite ou de la lépidocrocite, on n'observe aucune perte de poids de ces deux hydroxydes (en faisant abstraction de la perte, à 100° C, de l'eau adsorbée). Si la température est supérieure à la température de déshydratation, les hydroxydes perdent une molécule d'eau par molécule de Fe_2O_3. Dans le cas de l'hydrate de Van Bemmelen, quelle que soit la température du traitement thermique, on n'observe jamais au-dessous de 700° C, la déshydratation totale du produit initial.

Dans une récente communication Rooymans identifie l'hydrate de Van Bemmelen au composé FeOOHδ hexagonal ([40]) de paramètres $a = 2{,}94$ kX, $c = 4{,}49$.

Ce point de vue ne nous paraît pas justifié. En effet :

1° Seules trois raies de forte intensité sont communes aux diagrammes de l'hydrate de Van Bemmelen et de l'hydrate FeOOHδ. L'ensemble du diagramme de l'hydrate de Van Bemmelen ne peut être interprété en admettant l'existence de la maille hexagonale.

2° Par chauffage entre 100° et 200° l'hydrate δ donne naissance au sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$; son diagramme évolue progressivement vers celui du sesquioxyde. Au contraire, l'hydrate de Van Bemmelen donne naissance au sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé et son diagramme évolue vers celui de ce sesquioxyde.

5° Évolution de la structure de l'hydrate de Van Bemmelen. — A) AU COURS DE L'HYDROLYSE. — Le tableau III indique les paramètres des produits obtenus après 5 minutes et un mois d'hydrolyse. Il indique aussi les paramètres du sesquioxyde stabilisé quand on prend pour maille élémentaire une maille quadratique ou une maille cubique. On constate que le produit évolue au cours de l'hydrolyse. Les paramètres de la maille cris-

TABLEAU III

Évolution de la structure de l'hydrate de Van Bemmelen.

Maille M = prisme droit à base rectangle
Maille M′ = prisme droit à base losange.

Durée de l'hydrolyse	Maille M	Maille M′	Traitement thermique à 100°	Traitement thermique à 120°
5 minutes	$a = 5{,}52$ kX $b = 6{,}09$ $c = 8{,}85$	$a' = 8{,}21$ kX $c' = 8{,}85$ $\alpha = 84°22'$	$a' = 8{,}21$ $c' = 8{,}79$ $\alpha = 84°56'$	$a' = 8{,}21$ $c' = 8{,}70$ $\alpha = 86°26'$
1 mois	$a = 5{,}60$ kX $b = 5{,}99$ $c = 8{,}61$	$a' = 8{,}21$ kX $c' = 8{,}61$ $\alpha = 86°08'$	$a' = 8{,}21$ $c' = 8{,}54$ $\alpha = 87°08'$	$a' = 8{,}21$ $c' = 8{,}51$ $\alpha = 87°48'$
$Fe_2O_3\gamma$ stabilisé	$a = 5{,}94$ kX $b = 5{,}94$ $c = 8{,}40$	$a' = 8{,}40$ kX $c' = 8{,}40$ $\alpha = 90°$		

([40]) J. BERNAL, D. DASGUPTA et A. MACKAY, *Clay Minerals Bulletin.* 1959, **4**, n° 21.

talline se rapprochent d'autant plus de ceux d'une maille cubique que l'hydrolyse a été plus longue. Simultanément la teneur en sodium de l'hydrate de Van Bemmelen diminue.

B) Au cours des traitements thermiques. — L'hydrate de Van Bemmelen évolue dès la température ordinaire. On constate après un mois de vieillissement à 20° C du produit une augmentation du ferromagnétisme et un déplacement des raies du diagramme de Debye-Scherrer (fig. 18). L'évolution est plus rapide à température plus élevée. Le tableau III indique les paramètres des produits obtenus après chauffage de l'hydrate à 100° et 120°. Les paramètres de la maille cristalline sont d'autant plus proches de ceux du sesquioxyde stabilisé que la température du traitement thermique a été plus élevée. L'élimination d'eau, déjà sensible à ces températures, provoque une variation des paramètres : a' reste sensiblement constant, c' diminue et α se rapproche de 90°.

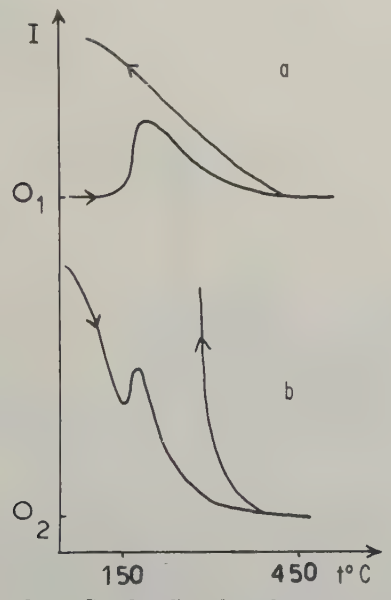

FIG. 18. — *Courbes d'analyse thermomagnétique de l'hydrate de Van Bemmelen.*

— immédiatement après hydrolyse (*a*) ;
— après vieillissement d'un mois à 20° (*b*).

Les produits obtenus après chauffage à des températures supérieures à 200° sont cubiques. Leurs paramètres sont ceux du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé. Ils sont fortement ferromagnétiques. Leurs courbes d'analyse thermomagnétique ne présentent plus d'anomalie autre que le point de Curie. Ils ont perdu une forte quantité d'eau. Certaines raies du diagramme de Debye-Scherrer présentent des intensités anormales. La raie (220), par exemple, est extrêmement faible (fig. 13 *b*). Or, son intensité ne dépend que des facteurs de structure des atomes en position tétraédrique (voir Annexe, chap. V). Nous pensons que ces anomalies doivent être attribuées à une occupation incomplète des sites tétraédriques dans la structure.

Dans les diagrammes des produits obtenus après chauffage jusqu'à 500° la raie (220) devient de plus en plus intense (fig. 13 *c*). Il convient de remarquer qu'à cette température la maille contient encore une certaine proportion d'eau. Il est possible de lier l'occupation progressive des sites tétraédriques à la perte progressive d'eau. On peut aussi remarquer que dans la structure du ferrite $NaFeO_2\alpha$ les atomes de fer et de sodium occupent exclusivement des positions octaédriques. Il en est sans doute de même dans la structure de l'hydrate de Van Bemmelen.

Au cours de chauffages à plus hautes températures, la structure évolue vers la structure spinelle vraie du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé.

II. — Hydrolyse du ferrite $NaFeO_2\beta$

Par action de l'eau le ferrite $NaFeO_2\beta$ se détruit très lentement. L'élimination totale du ferrite initial exige plusieurs semaines d'hydrolyse à la température ordinaire. Le produit obtenu est la gœthite.

Après une semaine d'hydrolyse à 100° on obtient un mélange de gœthite et de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$. La déshydratation de la gœthite aux environs de 250° conduit au sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$.

Si on effectue l'hydrolyse d'un mélange des deux formes α et β du ferrite, préparées dans les mêmes conditions, c'est la variété α qui disparaît la première.

III. — Hydrolyse du ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$

Le ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ s'hydrolyse très lentement à la température ordinaire ; on ne constate jamais dans ces conditions la disparition totale du ferrite initial.

La réaction est plus rapide à 100°, toutefois trois semaines d'hydrolyse sont nécessaires pour détruire la totalité du ferrite.

Le diagramme de Debye-Scherrer de la phase obtenue présente beaucoup d'analogies avec celui du produit d'hydrolyse du ferrite de lithium $LiFeO_2$ (voir chap. V) ; on y distingue deux raies fines et intenses et une série de raies floues (fig. 19 *a*).

Ce diagramme est voisin de celui d'un spinelle. Il s'en distingue cependant par les anomalies suivantes :

— les raies (400) et (440) sont dédoublées ;
— les raies (220), (311) et (511) ont des intensités anormales ;
— les raies (111) et (422) n'existent pas.

De plus il est impossible d'interpréter l'ensemble du diagramme en admettant l'existence d'une maille cubique.

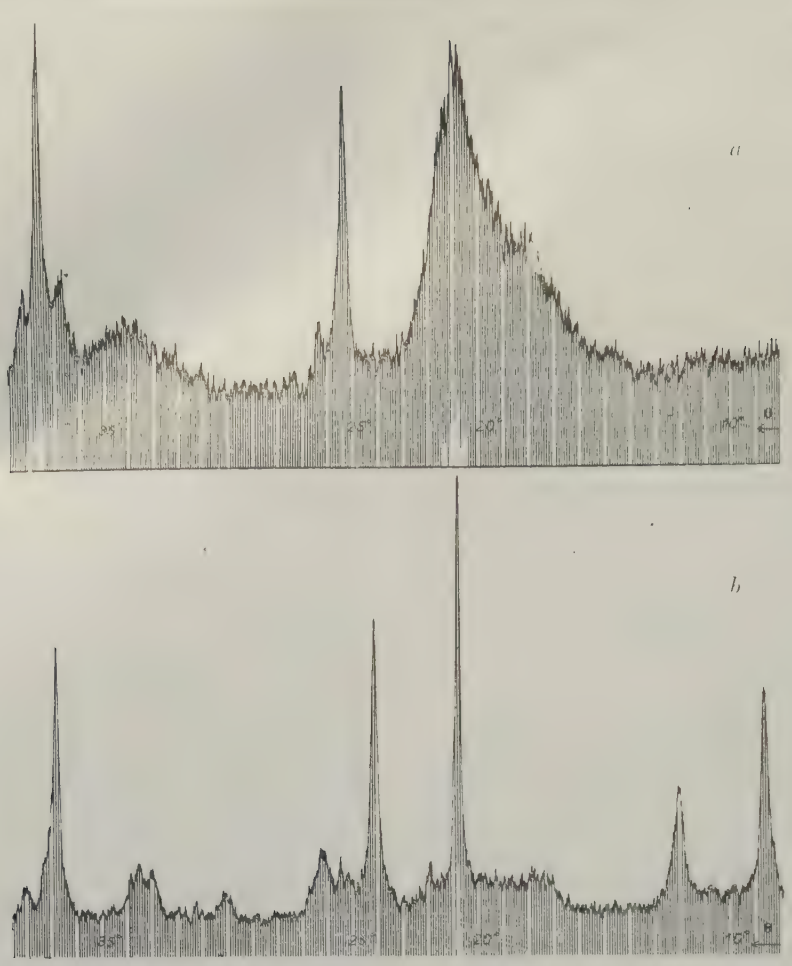

FIG. 19. — *Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique* $K\lambda_\alpha Co$*).*

a) du produit d'hydrolyse du ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$;

b) de l'hydrate de Van Bemmelen (produit d'hydrolyse du ferrite $NaFeO_2\alpha$).

Par chauffage à différentes températures, on observe une évolution continue du diagramme de Debye-Scherrer vers celui du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé. Les raies faibles et floues s'affinent et leur intensité augmente d'autant plus rapidement que la température du traitement thermique est plus élevée. A 450° le produit possède la structure spinelle du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé mais dès cette température le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ apparaît.

Le produit d'hydrolyse du ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ est ferromagnétique. Les courbes d'analyse thermomagnétique indiquent une chute brutale de ferromagnétisme aux environs de 400°, ce qui correspond à la précipitation du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ (fig. 20 *c*).

Si l'échantillon est chauffé jusqu'à 600° on observe au refroidissement un point de Curie vers 450°. C'est celui d'un sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé.

Nous avons déterminé la teneur en sodium du produit d'hydrolyse en utilisant une méthode décrite précédemment (cf. chap. II, Annexe). Par chauffage à 760° on obtient un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite $NaFeO_2\beta$ dont nous avons déterminé les proportions par dosage aux rayons X. La teneur en sodium mesurée est faible, $\frac{Na_2O}{Fe_2O_3} < \frac{1}{10}$.

Le produit d'hydrolyse du ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ se déshydrate par chauffage. Nous avons suivi cette décomposition à la thermobalance. La perte d'eau est régulière et continue jusqu'à 400°. Elle correspond à l'élimination d'environ une molécule d'eau par molécule de Fe_2O_3.

La structure du produit semble présenter une certaine analogie avec celle de l'alumine β (11 Al_2O_3, Na_2O) ou celle des ferrites de baryum (type 6 Fe_2O_3, BaO). Les mailles cristallines élémentaires de ces structures sont constituées par un empilement de mailles spinelles disposées le long d'un axe (111) ; suivant les structures envisagées ces mailles sont séparées l'une de l'autre

par un ou plusieurs plans intercalaires. Ces composés appartiennent au système hexagonal et ont pour mailles élémentaires :

$$11\ Al_2O_3, Na_2O \begin{cases} a = 5{,}58\ kX \\ c = 22{,}45 \end{cases}$$

$$6\ Fe_2O_3, BaO \begin{cases} a = 5{,}9 \\ c = 23{,}3 \end{cases}$$

Nous avons pu interpréter les équidistances du diagramme en admettant l'existence d'une maille hexagonale de paramètres :

$$a = 5{,}88\ kX$$

$$c = 22{,}3.$$

Par traitement thermique la maille hexagonale du produit d'hydrolyse évolue vers la maille hexagonale du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé dont les paramètres sont :

$$a = 5{,}88\ kX$$

$$c = 14{,}4$$

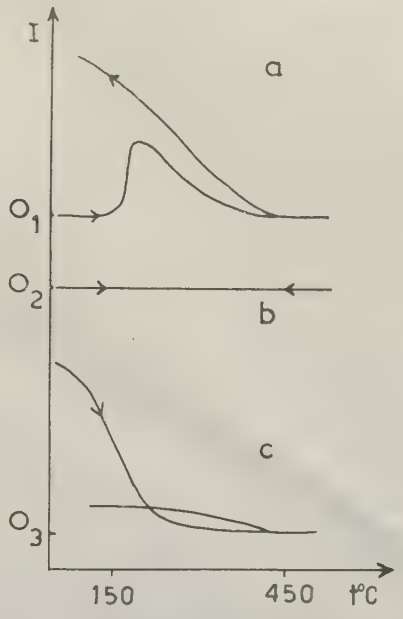

FIG. 20. — *Analyses thermomagnétiques des produits d'hydrolyse des ferrites de sodium.*

a) produit d'hydrolyse du ferrite $NaFeO_2\alpha$ (hydrate de Van Bemmelen) ;
b) produit d'hydrolyse du ferrite $NaFeO_2\beta$ (gœthite) ;
c) produit d'hydroyse du ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$.

CHAPITRE V

HYDROLYSE DES FERRITES DE LITHIUM. ÉTUDE COMPARÉE DES PRODUITS D'HYDROLYSE DES FERRITES ALCALINS

Comme nous venons de le montrer tous les ferrites de sodium sont susceptibles d'être hydrolysés ; seules la nature du produit formé et la vitesse d'hydrolyse varient d'un ferrite à l'autre. Au contraire, certains ferrites de lithium ne sont pas susceptibles de subir l'hydrolyse ; l'état d'ordre de la structure a une grande influence sur cette réaction. Cette différence de comportement d'un même ferrite est un phénomène très important parce qu'elle montre les rapports existant entre la structure et les propriétés chimiques d'un composé. C'est pourquoi nous avons consacré ce chapitre à l'étude de l'hydrolyse des ferrites de lithium pris sous leurs formes ordonnées et désordonnées.

Le ferrite $LiFe_5O_8$ n'est pratiquement pas hydrolysable. En effet, après un traitement d'hydrolyse de trois mois à 100°, il demeure inaltéré.

Au contraire le ferrite $LiFeO_2$ peut s'hydrolyser mais la vitesse de la réaction dépend, dans une large mesure, de la structure du ferrite initial.

L'hydrolyse de la forme désordonnée du ferrite $LiFeO_2$ a déjà fait l'objet de nombreux travaux. En 1935, Chaudron et Girard ont obtenu un oxyde ferromagnétique très mal cristallisé ([41]). Collongues a hydrolysé 5 jours à 100° le ferrite à l'état désordonné ([18]) ([19]). Il a ainsi préparé un produit fortement ferromagnétique. L'étude par analyse thermomagnétique et par diffraction des rayons X lui a permis de conclure que l'hydrolyse du ferrite $LiFeO_2$ conduisait au sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ partiellement stabilisé par la présence d'ions Li^+ dans sa structure. Behar a étudié l'hydrolyse du ferrite de lithium à 50° ([37]). Dans ce cas la réaction n'est jamais totale. Le produit d'hydrolyse est toujours accompagné d'une certaine quantité de ferrite initial. Il en résulte qu'il est impossible d'observer l'évolution de cette nouvelle phase au cours de différents traitements thermiques.

([41]) A. GIRARD et G. CHAUDRON, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **51**, 998.

Nous avons étudié l'action de l'eau sur les trois variétés du ferrite $LiFeO_2$ c'est-à-dire :

— la forme désordonnée cubique C ;
— les formes ordonnées quadratiques Q_1 et Q_2.

L'hydrolyse des formes C et Q_1 conduit à des composés sensiblement identiques. Toutefois, le ferrite à l'état désordonné se décompose plus facilement que le ferrite à l'état ordonné comme le montre l'expérience suivante : nous préparons un mélange des deux formes C et Q_1 en chauffant à 650° du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et du carbonate de lithium. Nous observons qu'après une hydrolyse de 10 jours à 100° la forme désordonnée a complètement disparu, les raies du sesquioxyde apparaissent sur le diagramme de Debye-Scherrer ; la forme Q_1 ne semble pas avoir été détruite.

La forme ordonnée Q_2 du ferrite ne s'hydrolyse pas. Quelles que soient les durées d'hydrolyse aucune phase nouvelle n'apparaît.

L'hydrolyse apparaît donc comme une méthode de séparation des formes C, Q_1 et Q_2 du ferrite dans leurs mélanges. En effet, le produit d'hydrolyse ferromagnétique des formes C et Q_1 peut être éliminé par triage magnétique.

Nous nous sommes proposé de préciser la nature des composés obtenus par hydrolyse des formes C et Q_1 et de relier leur structure à celle des ferrites dont ils proviennent. L'emploi du diffractomètre à compteur semi-proportionnel nous a permis de suivre avec précision l'évolution de la structure du sesquioxyde au cours de différents traitements thermiques. La comparaison des structures des différentes formes du ferrite $LiFeO_2$ nous a aidé à déterminer les raisons de leur réactivité différente vis-à-vis de l'hydrolyse.

I. — Préparation des produits d'hydrolyse

La vitesse d'hydrolyse dépend de plusieurs facteurs.

A) **Influence de la température de préparation du ferrite,** c'est-à-dire de son état de cristallisation.

Nous préparons le ferrite par différentes méthodes :

a) La forme désordonnée C est obtenue :

1° A basse température par chauffage trois jours entre 300° et 400° d'un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et d'un excès de lithine LiOH :

$$Fe_2O_3\alpha + 2\,LiOH \rightarrow 2\,LiFeO_2 + H_2O.$$

La lithine restant après réaction est éliminée rapidement par lavage à l'eau.

2° A haute température par chauffage entre 700° et 900° de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de carbonate de lithium :

$$Fe_2O_3\alpha + Li_2CO_3 \rightarrow 2\,LiFeO_2 + CO_2.$$

b) La forme ordonnée Q_1 est obtenue :

1° A 500° par réaction à l'état solide entre le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et l'oxalate de lithium $Li_2(COO)_2$.

2° A 650° à partir du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et du carbonate de lithium.

On constate que l'hydrolyse est d'autant plus rapide que la température de préparation du ferrite est plus basse donc que son état de cristallisation est moins parfait. Par exemple après 5 jours d'hydrolyse à 100° le ferrite préparé à 350° est détruit en totalité alors que 23 jours d'hydrolyse à la même température sont nécessaires pour détruire le ferrite préparé à 700°.

B) **Influence de la température d'hydrolyse.** — Nous avons hydrolysé des échantillons de ferrite préparés de la même manière, à des températures différentes : 20°, 30°, 50°, 100° C. La réaction est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

L'hydrolyse à la température ordinaire est extrêmement lente, elle n'est jamais complète ; après 10 semaines la majeure partie d'un ferrite préparé à 350° subsiste encore. Un résultat sensiblement identique est obtenu après des hydrolyses de 15 jours à 30° et de 8 jours à 50°. A 100° la réaction est considérablement accélérée, la totalité du ferrite initial est décomposée après une hydrolyse de 5 jours.

Le tableau IV résume l'ensemble des résultats obtenus au cours de différentes hydrolyses.

TABLEAU IV

Variété	θ Préparation	Températures d'hydrolyse			
		70 jours à 20°	15 jours à 30°	8 jours à 50°	100°
C	350°	Début d'hydrolyse	Début d'hydrolyse	Début d'hydrolyse	Hydrolyse totale en 5 jours.
C	400°	*Id.*	*Id.*	*Id.*	Hydrolyse totale en 7 jours.
C	650°				Hydrolyse totale en 10 jours.
C	700°	Pas d'hydrolyse	Pas d'hydrolyse		Hydrolyse totale en 23 jours.
C	800°	*Id.*	*Id.*	Pas d'hydrolyse	Début d'hydrolyse en 13 jours.
Q_1	500°				Hydrolyse totale en 12 jours.
Q_1	650°	Pas d'hydrolyse	Pas d'hydrolyse	Pas d'hydrolyse	Pas d'hydrolyse en 10 jours.

II. — Propriétés

Le produit d'hydrolyse du ferrite $LiFeO_2$ est fortement ferromagnétique. L'analyse thermomagnétique nous a donné les résultats qu'avait déjà obtenus Collongues. On observe au chauffage une forte baisse de l'aimantation vers 300° et le point de Curie du ferrite $LiFe_5O_8$ à 620° ([42]). L'introduction d'ions Li^+ dans la structure du sesquioxyde le stabilise ; il peut être chauffé jusqu'à 500° sans subir de décomposition. Le sesquioxyde stabilisé se décompose à une température inférieure à celle de son point de Curie. Il est donc impossible d'obtenir la valeur de ce dernier.

Le produit d'hydrolyse se décompose par chauffage en perdant de l'eau. Nous avons suivi cette décomposition à la thermobalance. Elle est progressive et se poursuit jusqu'à 500°. On observe vers 300° une accélération de la réaction de déshydratation qui coïncide avec :

— l'anomalie thermomagnétique ;
— la diminution du paramètre de la maille cubique.

A 650° le produit d'hydrolyse se décompose en un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite $LiFe_5O_8$:

$$\text{sol. sol. } (Fe_2O_3\gamma - LiFe_5O_8, n\,H_2O) \rightarrow Fe_2O_3\alpha + LiFe_5O_8 + n\,H_2O.$$

Le produit obtenu après hydrolyse complète d'un ferrite préparé à haute température est moins riche en lithium que celui provenant d'un ferrite préparé à basse température. En effet, la durée d'hydrolyse nécessaire pour observer une réaction totale est d'autant plus longue que le ferrite est mieux cristallisé. Quand l'hydrolyse se prolonge le ferrite et son dérivé perdent simultanément du lithium.

III. — Détermination de la composition du produit d'hydrolyse

A) **Détermination de la teneur en lithium.** — Nous avons déterminé la teneur en lithium du produit d'hydrolyse par dosage par rayons X en utilisant une méthode déjà décrite (chap. II, Annexe). Nous avons mis à profit la réaction de décomposition à 650°.

Nous avons préparé une série de mélanges étalons de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite $LiFe_5O_8$. La composition globale de chaque échantillon étant $x\,Fe_2O_3$, Li_2O, nous avons fait varier x de 5 à 20. Sur les diagrammes de Debye-Scherrer de ces mélanges, obtenus au diffractomètre à compteur, nous avons comparé l'intensité de la raie (400) du ferrite $LiFe_5O_8$ à celle de la raie (11.3) du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$. Nous avons tracé une courbe d'étalonnage donnant $y = \frac{I(11,3)}{I(400)}$ en fonction de x. En reportant sur cette courbe la valeur de y trouvée pour le mélange obtenu par décomposition du produit d'hydrolyse, nous avons pu déterminer la teneur en lithium de celui-ci.

Nos résultats (tableau V) montrent que la teneur en lithium du produit obtenu après disparition totale du ferrite d'origine est assez faible. Elle dépend essentiellement de la durée de l'hydrolyse. Elle est toujours égale ou inférieure à la quantité de lithium contenue dans le ferrite $LiFe_5O_8$.

Tableau V

Nature du ferrite hydrolysé	Durée d'hydrolyse à 100°	Formule du sesquioxyde stabilisé déshydraté
C préparé à 400°	5 jours (minimum)	$5\,Fe_2O_3, Li_2O$
C préparé à 700°	23 jours (minimum)	$9{,}6\,Fe_2O_3, Li_2O$
C préparé à 700°	3 mois 1/2	$11{,}7\,Fe_2O_3, Li_2O$
Q_1 préparé à 500°	12 jours (minimum)	$18\,Fe_2O_3, Li_2O$

Remarque. — Il est impossible de déterminer par cette méthode la teneur en lithium du produit obtenu après une hydrolyse incomplète. Deux cas sont à envisager :

— la teneur en lithium du produit d'hydrolyse est supérieure à celle du ferrite $LiFe_5O_8$. A 650° il se décompose en un mélange des ferrites $LiFeO_2$ et $LiFe_5O_8$. Le diagramme du mélange se superpose au diagramme du ferrite non hydrolysé. Tout dosage aux rayons X est impossible.

— La teneur en lithium du produit d'hydrolyse est inférieure à celle du ferrite $LiFe_5O_8$. A 650° le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et le ferrite $LiFeO_2$ réagissent entre eux pour donner du ferrite $LiFe_5O_8$, le dosage devient alors impossible.

B) **Détermination de la teneur en eau.** — Nous avons mesuré la perte de poids à partir de 100° du produit chauffé jusqu'à 650°. Elle est très variable.

Le sesquioxyde de formule $5\,Fe_2O_3, Li_2O$ a perdu $3\,H_2O$.

Le sesquioxyde de formule $18\,Fe_2O_3, Li_2O$ a perdu $21\,H_2O$.

IV. — Structure et évolution du produit d'hydrolyse du ferrite $LiFeO_2$ désordonné C

Nous avons étudié par diffraction des rayons X les produits obtenus après des hydrolyses de durées différentes. Les diagrammes de Debye-Scherrer donnent les résultats suivants :

Au début de l'hydrolyse, deux raies fines h_1 et h_2 apparaissent à côté des raies (200) et (220) du ferrite $LiFeO_2$ cubique ; ce fait a déjà été observé

([42]) R. Collongues et G. Chaudron, *C. R.*, 1950, **231**, 143.

par Collongues et Behar (fig. 21). Le rapport des intensités I_{h_1} et I_{h_2} des raies h_1 et h_2 est identique à celui des intensités I_{200} et I_{220} des raies (200) et (220) du ferrite. Il est supérieur à l'unité.

La position des raies h_1 et h_2 correspond aux interférences d'une maille cubique de paramètre légèrement supérieur à celui du ferrite $LiFeO_2$:

$a = 4{,}193$ kX pour le produit d'hydrolyse
$a = 4{,}153$ kX pour le ferrite $LiFeO_2$.

Quand l'hydrolyse se prolonge on observe simultanément un renforcement des deux nouvelles raies et un affaiblissement des raies du ferrite initial. En même temps apparaît une raie large et floue d'intensité relativement faible, que l'on peut identifier comme étant la raie (311) du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$; on observe ensuite l'apparition de la raie (511), également floue.

Parallèlement le rapport des intensités des raies h_1 et h_2 varie. Il diminue progressivement et devient identique au rapport des intensités I_{400} et I_{440} des raies (400) et (440) du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ de type spinelle, c'est-à-dire inférieur à l'unité.

Enfin, la raie (220) du sesquioxyde apparaît. Elle est floue et de faible intensité.

Les interférences du ferrite initial sont devenues extrêmement faibles par rapport à celles du produit d'hydrolyse. Nous admettons que lorsqu'elles ont complètement disparu l'hydrolyse est totale. Deux nouvelles raies floues apparaissent sur le diagramme : elles correspondent aux raies (422) et (111) du sesquioxyde.

En résumé le diagramme du sesquioxyde obtenu par hydrolyse du ferrite $LiFeO_2$ est constitué par l'ensemble des raies d'une phase spinelle réparties en deux catégories suivant les différences d'aspect (fig. 22) :

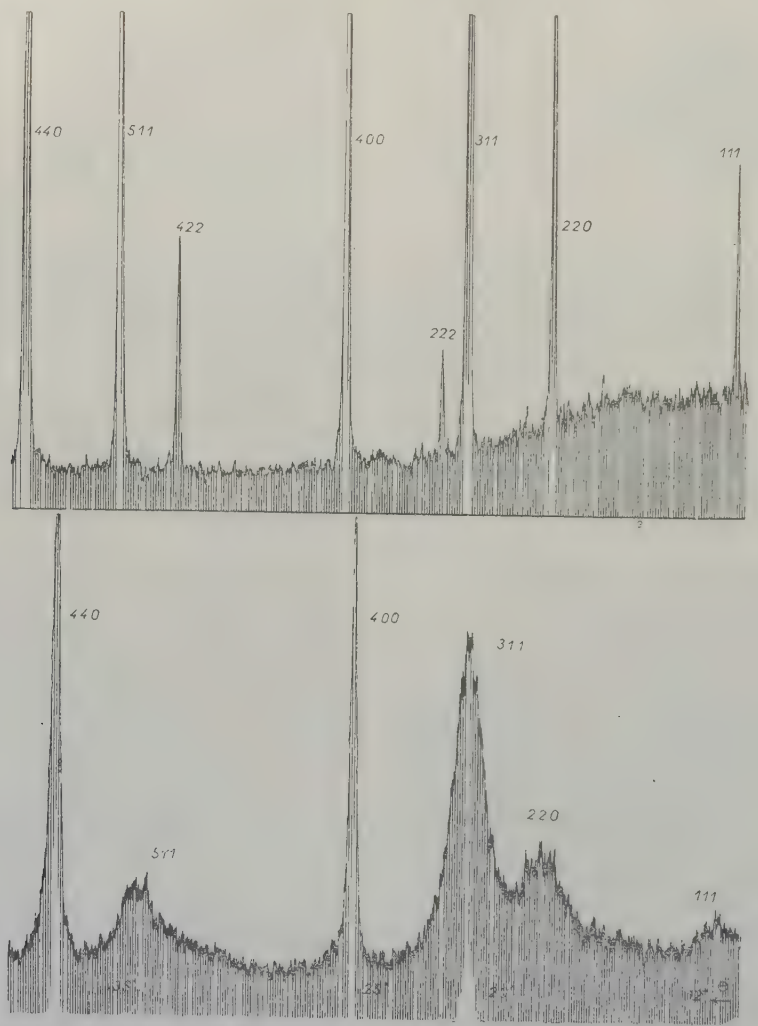

FIG. 22. — *Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique* $\lambda K\alpha Co$*).*
a) du spinelle $LiFe_5O_8$;
b) du produit d'hydrolyse du ferrite de lithium $LiFeO_2$ C.

— les raies (400) et (440) sont fines et relativement intenses ;

— les raies (111), (220), (311), (422) et (511) sont larges et d'intensités anormalement faibles par rapport aux intensités des raies (400) et (440).

Cependant, nous pensons que l'ensemble de ces raies appartient au diagramme d'une même phase. En effet :

a) Toutes les interférences du diagramme s'interprètent en admettant l'existence d'une maille cubique de paramètre 8,370 kX.

b) On n'observe jamais l'apparition de raies floues à l'emplacement des raies (400) et (440) du sesquioxyde. Il est impossible d'admettre leur extinction.

c) Nous avons traité le produit d'hydrolyse à différentes températures 150°, 250° et 400°. On observe une évolution continue du diagramme de Debye-Scherrer vers le diagramme réel du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ (fig. 23). L'intensité des raies d'indices *hkl* multiples de 4 ne varie pas. Les autres raies du diagramme s'affinent progressivement et deviennent plus intenses. Simultanément le paramètre de la maille spinelle diminue de 8,37 à 8,324 kX.

Traitement thermique	a_{kX}
20° C (produit d'hydrolyse)	8,370
20 h à 150°	8,339
20 h à 250°	8,324
20 h à 400°	8,324 (+ raies de surstructure)
20 h à 650°	8,324 (spinelle ordonné + $Fe_2O_3\alpha$)

A 400° C l'intensité et la largeur des raies initialement anormales atteignent sensiblement des valeurs correctes. Des raies de surstructure apparaissent. Celles-ci sont communes aux diagrammes du ferrite $LiFe_5O_8$ ordonné de maille cubique simple, et du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ ordonné de maille quadratique ; la phase de type spinelle obtenue à 400° est une solution solide sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$-ferrite $LiFe_5O_8$.

Au-dessus de 550° cette phase se décompose pour donner naissance à un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite de lithium $LiFe_5O_8$ ordonné :

$$\text{sol. sol. } (Fe_2O_3\gamma - LiFe_5O_8) \xrightarrow{650°} Fe_2O_3\gamma + LiFe_5O_8.$$

On peut proposer une interprétation de l'aspect et de l'évolution du diagramme de Debye-Scherrer du produit d'hydrolyse (cf. Annexe). L'hydrolyse entraîne un abaissement de la teneur en lithium du ferrite $LiFeO_2$ ou $Li_{16}Fe_{16}O_{32}$. Behar suppose un remplacement du lithium par le fer et la formation de lacunes suivant le mécanisme :

$$3x\,Li^+ \rightarrow x\,Fe^{3+} + 2x\,\square.$$

Nous pensons que, au cours de l'hydrolyse, l'évolution des composés est la suivante :

Au début de l'hydrolyse x est petit : $x = \varepsilon$. Le produit obtenu a pour formule $Fe_{16+\varepsilon}Li_{16-3\varepsilon}\square_{2\varepsilon}O_{32}$. Il est du type NaCl. Quelques lacunes apparaissent d'une manière désordonnée dans les sites octaédriques dont seulement $(32 - 4\varepsilon)$ sont occupés par des cations.

L'absorption d'eau entraîne une dilatation de la maille. Les raies (200) et (220) du ferrite initial apparaissent dédoublées dans le sens des équidistances croissantes. Le rapport de leurs intensités est conservé.

Pour une certaine valeur x_0 de x la structure lacunaire désordonnée de type NaCl n'est plus stable. Un ordre partiel s'établit dans le réseau des sites octaédriques entre les cations et les lacunes. Simultanément des cations viennent se placer en position tétraédrique dans les mêmes portions du réseau. Des raies supplémentaires apparaissent sur le diagramme de Debye-Scherrer ; ce sont les interférences d'une maille cubique dont le paramètre est le double de celui de la maille initiale. Le rapport des intensités des raies (200) et (220) diminue et devient inférieur à l'unité. On peut considérer la phase lacunaire de formule :

$$Fe_{16+(x_0+\varepsilon)}Li_{16-3(x_0+\varepsilon)}\square_{2(x_0+\varepsilon)}O_{32}$$

comme une solution solide entre la phase de type NaCl :

$$Fe_{16+x_0}Li_{16-3x_0}\square_{2x_0}O_{32}$$

et le spinelle $Fe_{20}Li_4O_{32}$.

Les raies supplémentaires sont d'autant plus floues et d'autant plus faibles que l'ordre est moins parfait, qu'il s'agisse des sites tétraédriques ou des sites octaédriques.

Lorsque l'hydrolyse se prolonge le nombre de lacunes augmente dans le réseau dont une plus grande partie s'ordonne. Les raies supplémentaires deviennent plus intenses. La structure évolue vers celle d'un sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé et hydraté.

Après recuit du produit d'hydrolyse les raies supplémentaires du diagramme s'affinent, l'ordre devient parfait. Les sites octaédriques et tétraédriques occupés par les cations sont ceux correspondant à une maille parfaite de type spinelle. On remarque que l'évolution de la structure vers un ordre parfait coïncide avec la déshydratation progressive du produit d'hydrolyse.

Après chauffage à 400° de nouvelles raies supplémentaires apparaissent. Dans les 16 sites cationiques octaédriques de la structure spinelle un ordre s'établit entre les ions fer et lithium et les lacunes. Le produit obtenu est une solution solide $Fe_2O_3\gamma$ quadratique-$LiFe_5O_8$ cubique simple.

Remarque. — La valeur élevée $a = 8,37$ kX du paramètre cristallin de la phase d'hydrolyse semble essentiellement liée à la présence de molécules d'eau dans sa structure. En effet, les paramètres cristallins du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ cubique, du ferrite $LiFe_5O_8$ et du ferrite $LiFeO_2$ cubique ont des valeurs comparables :

$Fe_2O_3\gamma$ $\quad a = 8,322$ kX

$LiFe_5O_8$ $\quad a = 8,316$

$LiFeO_2$ $\quad a = 4,153 = \frac{8,306}{2}$.

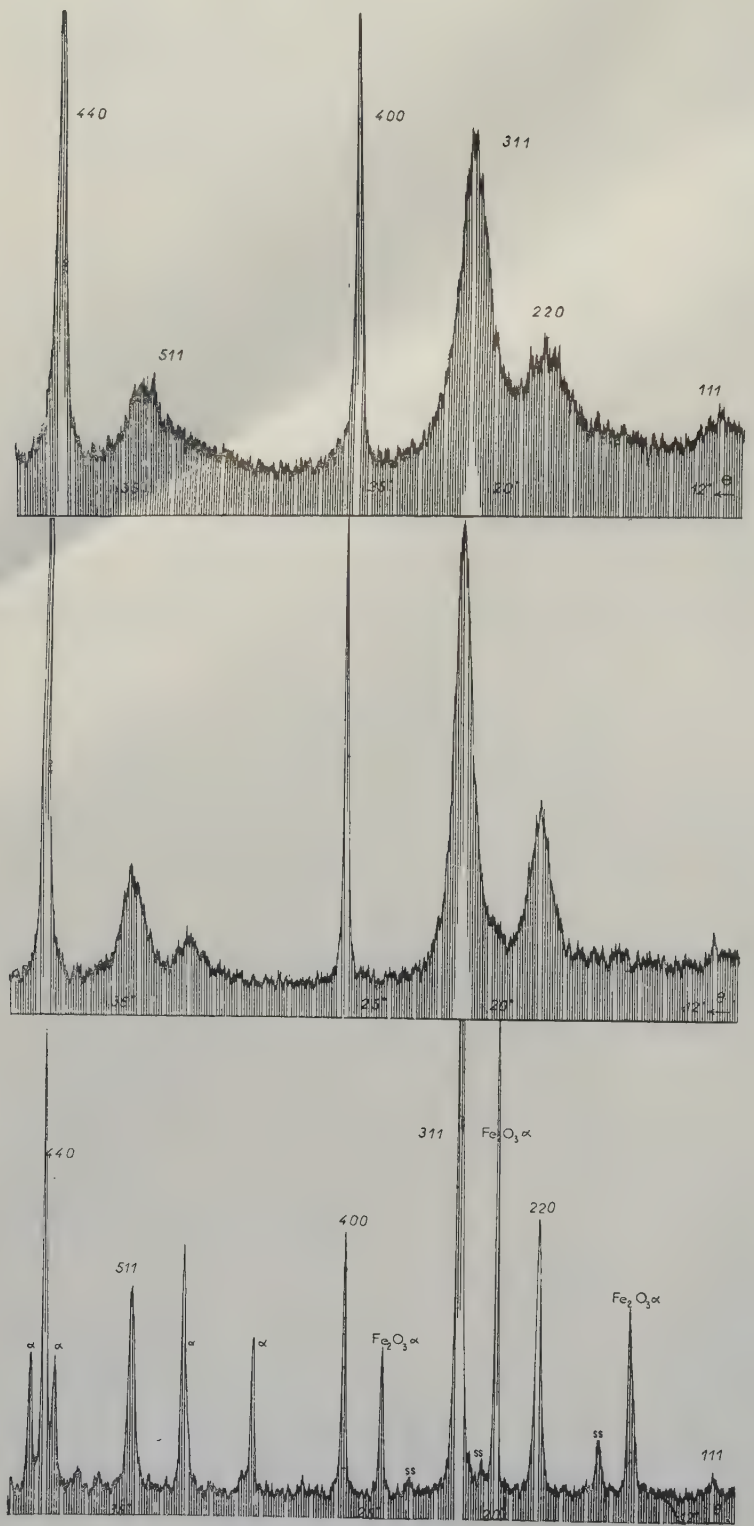

FIG. 23. — *Diagrammes de Debye-Scherrer montrant l'évolution du produit d'hydrolyse du ferrite* $LiFeO_2$ *au cours des traitements thermiques.*

a) produit d'hydrolyse;

b) après chauffage à 250°;

c) après chauffage à 650°.

Il en résulte que, quelle que soit sa teneur en lithium, une solution solide $Fe_2O_3\gamma$ — $LiFeO_2$ ou $LiFe_5O_8$ ne peut avoir un paramètre cristallin supérieur à 8,322 kX.

V. — Comparaison des produits d'hydrolyse des formes C, Q_1 et Q_2 du ferrite $LiFeO_2$

A) La forme désordonnée C s'hydrolyse plus rapidement que la forme ordonnée Q_1. La forme Q_2 ne s'hydrolyse pas.

Comparons les mailles cristallines respectives de ces trois formes ; pour chaque cas la répartition des cations est donnée par la figure 24.

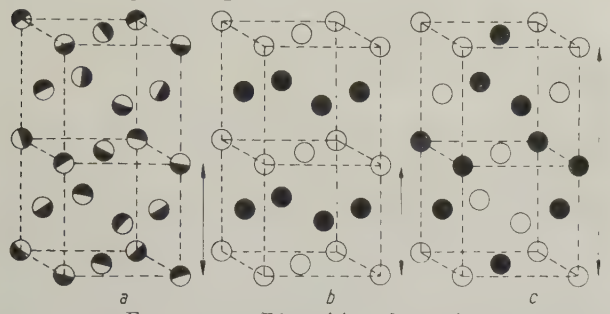

FIG. 24. — *Répartition des cations dans les différentes formes du ferrite de lithium* $LiFeO_2$.

a) forme désordonnée C ;
b) forme ordonnée Q_2 ;
c) forme ordonnée Q_1.

Dans la maille cubique du réseau C tous les plans d'indices *hkl* contiennent un nombre égal de cations fer et de cations lithium. C'est le cas en particulier des plans de plus grande densité. Il en résulte que toutes les faces d'un monocristal de ferrite $LiFeO_2$ C sont susceptibles d'être attaquées par l'eau.

Dans les mailles quadratiques des réseaux Q_1 et Q_2 certains plans d'indices *hkl* ne contiennent qu'une seule sorte de cations. Considérons une des faces d'un monocristal de ferrite et supposons qu'elle est parallèle à l'un de ces plans particuliers. Si elle est limitée par une couche d'ions fer elle n'est pas susceptible d'être attaquée par l'eau ; s'il s'agit d'une couche de lithium, après dissolution de celle-ci la face se trouve limitée par une couche de fer. La réaction d'hydrolyse sur la face est ainsi considérablement ralentie. Pour qu'elle se poursuive il faut que des molécules d'eau atteignent la couche de lithium sous-jacente. Le nombre de ces plans *hkl* particuliers, donc la probabilité pour qu'un monocristal de ferrite soit limité par une couche d'ions fer, est plus grand dans le cas de la forme Q_2 que dans celui de la forme Q_1. L'hydrolyse de la forme Q_2 est plus difficile à réaliser que celle de la forme Q_1.

B) Les produits d'hydrolyse des formes C et Q_1 sont sensiblement identiques. Cependant les raies des diagrammes de Debye-Scherrer dont les indices ne sont pas multiples de 4 semblent plus fines et plus intenses dans le cas de la forme Q_1. On peut remarquer que dans la structure du ferrite Q_1 certains atomes de fer occupent déjà la position définitive qu'ils auront dans le réseau spinelle. Il n'en est pas de même dans le réseau du ferrite désordonné : la répartition des cations est dans ce cas fortement modifiée par suite de l'hydrolyse. Le réseau cristallin du produit obtenu par hydrolyse de la forme Q_1 est plus proche d'un réseau spinelle parfait que celui obtenu par hydrolyse de la forme C.

VI. — Étude comparée des produits d'hydrolyse des différents ferrites alcalins

A l'exception de la forme ordonnée Q_2 du ferrite $LiFeO_2$ et du ferrite $LiFe_5O_8$ les ferrites de sodium et de lithium s'hydrolysent tous en donnant naissance à des produits différents suivant la structure du ferrite initial, en particulier suivant le mode d'environnement des cations dans la structure (octaédrique ou tétraédrique).

Nous sommes ainsi conduit à distinguer deux groupes de ferrites.

1° Ferrite à structure type tétraédrique : $NaFeO_2\beta$. — Le produit d'hydrolyse est la gœthite Fe_2O_3, H_2O qui, par déshydratation, donne naissance au sesquioxyde rhomboédrique $Fe_2O_3\alpha$.

2° Ferrites à structure type octaédrique :

$NaFeO_2\alpha$ et $LiFeO_2$ Q_1 et C.

Les produits d'hydrolyse obtenus dérivent tous du sesquioxyde cubique $Fe_2O_3\gamma$ (tableau VI).

TABLEAU VI. — *Structure et composition des produits d'hydrolyse des ferrites de type octaédrique.*

Ferrite	Structure du produit d'hydrolyse	Composition approchée du produit d'hydrolyse
$LiFeO_2$	Cubique : $a = 8{,}37$ kX	Variable avec la durée de l'hydrolyse 5 jours à 100° → 5 Fe_2O_3, Li_2O, 3 H_2O 1 mois à 100° → 10 Fe_2O_3, Li_2O, n H_2O
$NaFeO_2\alpha$	Orthorhombique (hydrate de Van Bemmelen) $a = 5{,}52$ kX $b = 6{,}09$ $c = 8{,}85$	Variable avec la durée de l'hydrolyse 4 Fe_2O_3, 1,4 Na_2O, 4 à 6 H_2O (hydrolyse de 5 minutes à 20° C)
$Na_{10}Fe_{16}O_{29}$	Hexagonale : $a = 5{,}88$ kX $c = 22{,}3$	$\frac{Na_2O}{Fe_2O_3} < \frac{1}{10}$

Les diagrammes de Debye-Scherrer de ces produits sont tous très voisins du diagramme du spinelle mais l'élargissement de certaines raies indique une perturbation du motif cristallin. Cette perturbation est d'autant plus accentuée que la maille élémentaire du ferrite initial est plus éloignée d'une maille cubique.

Les produits d'hydrolyse contiennent des cations alcalins et une certaine quantité d'eau, environ une molécule d'eau par molécule de Fe_2O_3. Par chauffage ils se déshydratent et l'on observe une modification continue du diagramme de Debye-Scherrer montrant une évolution de la structure vers la structure spinelle vraie du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé (solutions solides $Fe_2O_3\gamma - LiFe_5O_8$ et $Fe_2O_3\gamma - NaFeO_2$).

Le ferrite $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ semble appartenir à ce groupe par suite des caractères de son produit d'hydrolyse. Pourtant nous avons montré dans le chapitre Ier que la structure de ce ferrite paraissait dériver de la structure du ferrite $NaFeO_2\beta$. Nous pensons que cette contradiction peut être attribuée à l'occupation simultanée de sites tétraédriques et octaédriques du réseau cristallin par les cations.

Le tableau VII indique les résultats des traitements thermiques effectués sur les produits d'hydrolyse des différents ferrites.

En résumé nos expériences montrent que les ferrites alcalins et les oxydes mixtes hydratés qui en résultent par hydrolyse peuvent être classés en deux séries dérivant l'une du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$, l'autre du sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ (tableau VIII).

TABLEAU VII. — *Résultats des traitements thermiques effectués sur les produits d'hydrolyse des différents ferrites.*

Ferrite	Produit d'hydrolyse	Phases obtenues après traitement thermique à			
		200°	400°	600°	800°
$NaFeO_2\beta$	Gœthite	Gœthite	$Fe_2O_3\alpha$	—	—
$NaFeO_2\alpha$	Hydrate de Van Bemmelen	Phase cubique	$Fe_2O_3\gamma$ stabilisé	$Fe_2O_3\gamma$ stabilisé + $Fe_2O_3\alpha$	$Fe_2O_3\alpha + Na_{10}Fe_{16}O_{29}$
$Na_{10}Fe_{16}O_{29}$	Phase hexagonale	Phase hexagonale	$Fe_2O_3\alpha$	—	—
$LiFeO_2$ C	Phase cubique	Phase cubique	$Fe_2O_3\gamma$ stabilisé	$LiFe_5O_8$ ordonné + $Fe_2O_3\alpha$	$LiFe_5O_8$ désordonné + $Fe_2O_3\alpha$
$LiFeO_2$ Q_1	*Id.*	*Id.*	*Id.*	*Id.*	*Id.*
$LiFeO_2$ Q_2	Ne s'hydrolyse pas	—	—	—	—
$LiFe_5O_8$	Ne s'hydrolyse pas	—	—	—	—

TABLEAU VIII

	Préparation du ferrite	Ferrite obtenu et structure (environnement des cations)	Produit d'hydrolyse	Déshydratation du produit d'hydrolyse
Série $Fe_2O_3\alpha$	$Fe_2O_3\alpha + Na_2CO_3$ —	$NaFeO_2\beta$ (tétraédrique) —	Gœthite —	$Fe_2O_3\alpha$
Série $Fe_2O_3\gamma$	$Fe_2O_3\gamma + Na_2CO_3$ —	$NaFeO_2\alpha$ (octaédrique) —	Hydrate de Van Bemmelen —	$Fe_2O_3\gamma$ stabilisé
	$Fe_2O_3 + Na_2CO_3$ —	$Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ —	Phase hexagonale —	$Fe_2O_3\gamma$ faiblement stabilisé
	$Fe_2O_3 + Li_2CO_3$ —	$LiFeO_2$ —	Phase cubique	$Fe_2O_3\gamma$ faiblement stabilisé

Annexe

1° Considérons le réseau cristallin du ferrite $LiFeO_2$ désordonné. Il est cubique à faces centrées de type NaCl. La maille cubique multiple de paramètre $a = 8{,}306$ kX contient 32 oxygènes et 32 cations situés en position octaédrique par rapport aux oxygènes. Pour une longueur d'onde et pour un angle θ donnés, B est le facteur de diffusion atomique des cations situés en position octaédrique ; (O) est le facteur de diffusion atomique

d'un atome d'oxygène dans les mêmes conditions. Les facteurs de structure des interférences *hkl* du réseau sont proportionnels à :

hkl		Facteur de proportionnalité	
Maille cubique élémentaire	Maille multiple	Cas général	Cas de $LiFeO_2$ C
111	222	32 B — 32 (O)	16 (Fe) + 16 (Li) — 32 (O)
200	400	32 B + 32 (O)	16 (Fe) + 16 (Li) + 32 (O)
220	440	32 B + 32 (O)	16 Fe + 16 (Li) + 32 (O)

De même, considérons le réseau cristallin d'une maille de type spinelle. Il est cubique à faces centrées. La maille élémentaire contient 32 oxygènes et 24 cations répartis dans 16 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques, ces 24 positions étant bien déterminées. Pour une longueur d'onde et pour un angle θ donnés, A et B sont les facteurs de diffusion atomique des cations situés respectivement en position tétraédrique et octaédrique par rapport aux anions oxygène. Les facteurs de structure des interférences *hkl* du réseau sont proportionnels à :

hkl	Facteur de proportionnalité	
	Cas général	Cas de $Fe_2O_3\gamma$ désordonné
111	$8B - 4A\sqrt{2}$	$6\,2/3\,Fe + 2\,2/3\,\square - 4\,Fe\sqrt{2}$
220	8 A	8 (Fe)
311	$8B + 4A\sqrt{2}$	$6\,2/3\,Fe + 2\,2/3\,\square + 4\,Fe\sqrt{2}$
222	8 B — 32 (o)	$6\,2/3\,Fe + 2\,2/3\,\square$ — 32 (o)
400	16 B — 8 A + 32 (o)	$13\,1/3\,Fe + 2\,2/3\,\square$ — 8 Fe + 32 (o)
422	8 A	8 (Fe)
511 } 333 }	$8B + 4A\sqrt{2}$	$6\,2/3\,Fe + 1\,2/3\,\square + 4\,Fe\sqrt{2}$
440	16 B + 8 A + 32 (o)	$13\,1/3\,Fe + 2\,2/3\,\square + 8\,Fe + 32$ (o)

On remarque que l'intensité des raies (220) et (422) ne dépend que des facteurs de diffusion des cations situés en position tétraédrique dans le réseau de type spinelle. Une occupation incomplète des sites tétraédriques de la structure se traduira par un affaiblissement des raies (220) et (422).

Remarquons également que le facteur (O) n'intervient que dans les cas suivants : *hkl* = 222, 400, 440 ; les interférences correspondantes sont fines et intenses dans le diagramme du produit d'hydrolyse du ferrite $LiFeO_2$. Nous pensons que l'introduction de molécules d'eau dans la structure ne modifie pas la répartition des oxygènes dans le réseau des anions ; celui-ci est seulement légèrement dilaté.

CONCLUSIONS

1° Nous avons étudié le système sesquioxyde de fer-oxyde de sodium dont nous avons tracé le diagramme d'équilibre. On rencontre dans ce système des composés et des solutions solides.

a) *Il apparaît deux composés définis stables : les ferrites de sodium. Le ferrite* $NaFeO_2$, *déjà connu sous les formes* α, *rhomboédrique et* β, *orthorhombique, possède une troisième forme allotropique, la forme* γ *quadratique, dont nous avons montré l'existence par analyse dilatométrique. La variété* γ *ne peut être conservée par trempe. La transformation* $\alpha \rightarrow \beta$ *se produit à 760°. Elle s'accompagne d'une anomalie dilatométrique extrêmement importante, correspondant à un réarrangement total de la structure du ferrite. La transformation inverse* $\beta \rightarrow \alpha$, *s'effectue à une vitesse beaucoup plus faible.*

La transformation $\beta \rightarrow \gamma$ *se produit à 1 010°. L'anomalie dilatométrique correspondante est très faible, les deux structures étant extrêmement voisines. La transformation inverse* $\gamma \rightarrow \beta$ *est rapide.*

Dans la structure de la forme α, *les cations occupent les sites octaédriques délimités par les anions oxygène ; dans la structure des formes* β *et* γ, *ils occupent les sites tétraédriques.*

Nous avons mis en évidence l'existence d'un deuxième ferrite de sodium, de composition 3,2 Fe_2O_3, 2 Na_2O. *Nous avons déterminé la maille cristalline élémentaire, elle est quadratique. Ce composé est stable entre 760° et 1 100°.*

Au-dessous de 760°, il subit une décomposition eutectoïde ; au-dessus de 1 100°, il subit une décomposition péritectoïde. Dans les deux cas, la décomposition donne naissance à un mélange de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ *et de ferrite* $NaFeO_2$.

b) *Une solution solide métastable très importante apparaît dans le système. C'est la solution solide* $Fe_2O_3\gamma$ — Na_2O *ou sesquioxyde* $Fe_2O_3\gamma$ *stabilisé. Nous avons mis au point différents modes de préparation, étudié son comportement au cours de différents traitements thermiques et déterminé la position et l'étendue de son domaine d'homogénéité. Celui-ci se termine à 680° par un point péritectoïde correspondant à la composition* 3 Fe_2O_3, Na_2O.

Aucune propriété particulière n'apparaît pour la

composition $5\ Fe_2O_3$, Na_2O. *Il n'existe pas de composé* $NaFe_5O_8$ *comparable au ferrite de lithium* $LiFe_5O_8$.

Ces différents résultats nous ont permis de tracer le diagramme d'équilibre du système Fe_2O_3 — $NaFeO_2$ *de 20° C à 1 200° C.*

2° Nous avons préparé, dans le système ternaire Fe_2O_3 — Na_2O — Li_2O *un certain nombre de solutions solides.*

a) *La solubilité du ferrite* $LiFeO_2$ *dans la forme* α *du ferrite* $NaFeO_2$ *est importante. Le ferrite* $NaFeO_2\alpha$ *peut dissoudre jusqu'à 12 p. 100 de ferrite* $LiFeO_2$ *dans sa structure. L'introduction d'ions* Li^+ *stabilise la forme* α *et élève la température de transformation* $\alpha \rightarrow \beta$ *du ferrite de sodium. Il en résulte une augmentation de la vitesse de transformation* $\beta \rightarrow \alpha$ *au refroidissement.*

En présence d'ions Li^+ *il est possible de préparer le ferrite* $NaFeO_2\alpha$ *à partir de sesquioxyde* $Fe_2O_3\alpha$ *et de carbonate de sodium, réaction qui donne naissance habituellement au ferrite* $NaFeO_2\beta$.

b) *Nous avons mis en évidence l'existence d'une phase ferromagnétique stable de type spinelle correspondant sensiblement à la composition* $Na_xLi_{1-x}Fe_5O_8$. *La solubilité de l'oxyde de sodium dans le ferrite* $LiFe_5O_8$ *augmente avec la température. Elle peut atteindre 12 p. 100 à 900°. On constate une augmentation régulière du paramètre de la maille spinelle qui atteint 8,36 kX et un léger abaissement du point de Curie du ferrite. Cette solution solide n'existe qu'à l'état désordonné. La solubilité de l'oxyde de sodium dans le ferrite* $LiFe_5O_8$ *ordonné est nulle.*

c) *Il existe également dans le système ternaire, une solution solide métastable : c'est le sesquioxyde* $Fe_2O_3\gamma$ *stabilisé par les oxydes* Na_2O *et* Li_2O. *Il se décompose au-dessus de 680° en un mélange de sesquioxyde* $Fe_2O_3\alpha$ *et des ferrites* $NaFeO_2$ *et* $LiFe_5O_8$.

Nous avons tracé les sections du diagramme d'équilibre du système ternaire par trois plans isothermes à 650°, 750° et 900° C. Cette étude met en évidence la très grande stabilité du ferrite $LiFe_5O_8$ *et de la solution solide correspondante.*

3° L'hydrolyse des ferrites alcalins donne naissance à des composés différents suivant la structure du ferrite initial, en particulier suivant le mode d'environnement des cations dans la structure.

Le ferrite $NaFeO_2\beta$ *(structure type tétraédrique) conduit à la gœthite, donc indirectement au sesquioxyde* $Fe_2O_3\alpha$ *produit de déshydratation de cet hydroxyde.*

Les autres ferrites étudiés (structure type octaédrique) conduisent de manière directe ou indirecte au sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ *stabilisé* ($NaFeO_2\alpha$, $LiFeO_2$, *formes* Q_1 *et* C, $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$). *Nous avons déterminé la composition et la structure et étudié les propriétés des différents produits d'hydrolyse obtenus. En particulier, l'hydrolyse du ferrite* $NaFeO_2\alpha$ *donne naissance à un composé important : l'hydrate de Van Bemmelen. La maille élémentaire orthorhombique de ce produit évolue au cours de l'hydrolyse et de différents traitements thermiques vers la maille spinelle du sesquioxyde* $Fe_2O_3\gamma$. *Le sesquioxyde obtenu est fortement stabilisé. L'hydrolyse du ferrite* $NaFeO_2\alpha$ *constitue un mode de préparation particulièrement simple de la solution solide* $Fe_2O_3\gamma$ — $NaFeO_2$.

En résumé, l'ensemble de nos recherches montre que la structure cristalline d'un ferrite alcalin, c'est-à-dire le mode d'environnement des cations et leur répartition dans les sites cristallographiques, a une influence fondamentale sur l'hydrolyse de ces ferrites. La cinétique de cette réaction et le produit obtenu dépendent essentiellement de la variété allotropique du ferrite hydrolysé. Il est donc nécessaire, pour l'étude des propriétés chimiques, de connaître avec précision les conditions de formation et l'histoire thermique de ces composés.

Les résultats obtenus dans l'étude de cet exemple particulier semblent susceptibles de généralisation, la notion de relation entre structure et propriétés chimiques s'avère extrêmement féconde dans bien des recherches de chimie minérale.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Recherches récentes sur les applications du microscope électronique en chimie minérale.

Vu et approuvé :
Paris, le 8 mars 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.

J. THÉRY

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson

Dépôt légal : 1962, 2e trimestre, N° d'ordre 3908, Masson et Cie, Éditeurs, Paris
Printed in France. Imprimerie Barnéoud S. A., Laval, N° 4407. — 4-1962.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, **Tome 7**, 1962